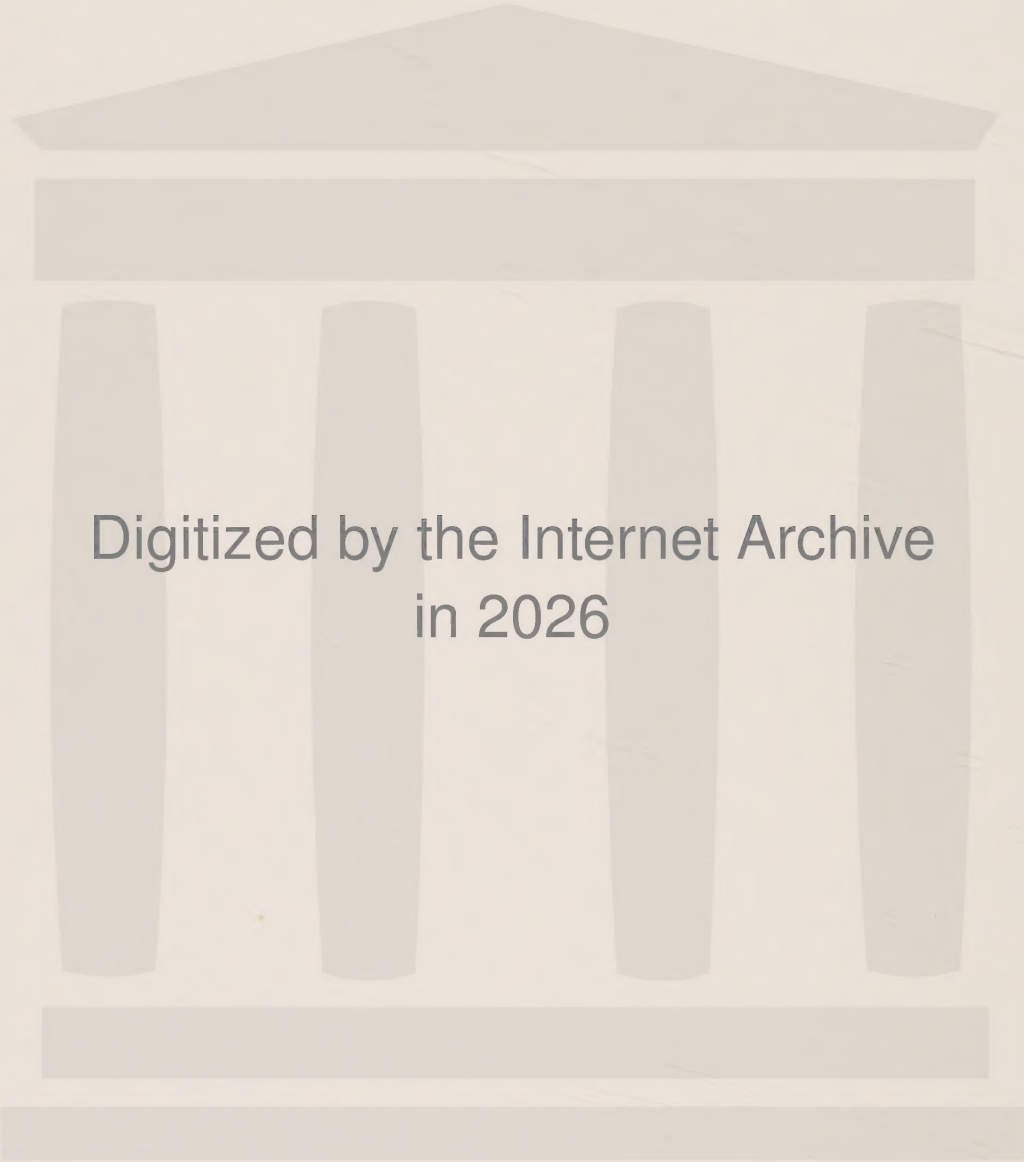




Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITEIT WETENSCAPEN NEDERLAND

INSTITUT FÜR ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE
DE NEDERLANDSE UNIVERSITEIT

1914-1915

1914-1915

THESE

Présentée

à la Faculté des Sciences Médicales et Chirurgicales
de l'Université de Nijmegen

Pour l'obtention du grade de

Docteur en Médecine

(Médicine Générale)

par

Jacques VILLERS

né le 15 Mars 1891 à Valenciennes (Nord)



RECHERCHES SUR L'ANATOMIE DE L'APPAREIL DIGESTIF

EXTRAIT DE LA THÈSE DE DOCTEUR EN MÉDECINE

Présentée le 15 Mars 1915, lue le 15 Mars 1915

Par : M. le Docteur J. VILLERS, Docteur en Médecine

à Nijmegen, le 15 Mars 1915

Le Docteur J. VILLERS

En respectueux hommage à la mémoire du Professeur
E. CALVET, Directeur de l'Institut de Microcalorimétrie
et de Thermogénèse du C.N.R.S., qui a bien voulu nous
initier à la recherche dans le domaine de la calorimétrie
et nous a fait profiter de ses précieux conseils avec une
bienveillance inoubliable.

27

Nous adressons nos plus sincères remerciements à Messieurs SAINT-YRIEIX et SIBUT, Ingénieurs à l'Institut National de Recherche Chimique Appliquée, qui ont bien voulu, avec la plus grande complaisance, nous aider dans la réalisation de ce travail et nous faire bénéficier de leur profonde expérience. Nous tenons aussi à remercier vivement les techniciens de cet Institut qui nous ont apporté leur précieux concours.

A Monsieur le Professeur GUILLOT,
Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris,
Membre de l'Académie Nationale de Médecine,

qui a bien voulu nous confier ce sujet de recherche
et qui n'a cessé, en dirigeant ce travail, de nous prodiguer
les marques d'une affectueuse sollicitude. Nous tenons à lui
exprimer toute notre reconnaissance et nous le prions de
trouver ici un témoignage de vive gratitude et de respectueux
attachement. Nous le remercions également de nous avoir fait
l'honneur de bien vouloir accepter de présider le Jury de
cette thèse.

Nous remercions très respectueusement Messieurs
J. FLAHAUT et P. LARUELLE, Professeurs à la Faculté de
Pharmacie de Paris, qui ont bien voulu accepter de faire
partie du Jury de notre thèse.

A Monsieur le Professeur P. DUBOULOZ,
Professeur à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Marseille,

en témoignage de profonde reconnaissance.

A la mémoire de mon Père

A ma Mère

RECHERCHES SUR L'ADSORPTION DE VAPEURS PAR LES
SURFACES DE VERRE SILICONE ET NON SILICONE

INTRODUCTION

Les problèmes de propriétés superficielles des solides sont d'une étude toujours difficile, mais ont une grande importance pratique, car dans bien des cas les propriétés du solide dépendent de sa surface.

Nous nous sommes proposé , dans le présent travail, d'étudier le comportement de l'eau vapeur à la surface d'un solide tel que le verre avant et après siliconage. Cette étude doit permettre de déterminer jusqu'à quel point le dépôt d'un film de silicone constitue une protection efficace du verre contre l'adsorption de l'eau et de rechercher s'il y a un rapport entre l'adsorption de la vapeur d'eau, la non mouillabilité du verre siliconé et sa résistance à l'hydrolyse.

Nous avons également réalisé une série d'essais avec des corps dont les propriétés et les capacités d'adsorption se distinguent nettement de celles de l'eau afin de compléter les résultats précédents et d'essayer d'émettre une hypothèse sur la façon dont le film de silicone se fixe à la surface du verre.

Nous donnons, dans le premier chapitre de cette étude, un résumé des procédés les plus couramment utilisés pour protéger le verre contre l'action de l'eau et nous citons, en particulier, les conclusions de nombreux auteurs sur le mode de protection que représente le siliconage.

Dans le chapitre II, nous exposons comment nous avons

envisagé l'étude du comportement du verre, avant et après silicage, vis-à-vis de la vapeur d'eau ou d'autres composés organiques. Nous indiquons les méthodes adoptées ainsi que la préparation des échantillons qui seront étudiés.

Le chapitre III est consacré aux principales méthodes utilisées pour la détermination des surfaces spécifiques : méthode B.E.T. et chromatographie en phase gazeuse. Nous présentons ensuite en détail l'application de ces techniques et les résultats obtenus.

Dans le chapitre IV, sont exposées les diverses méthodes qui servent à la mesure des énergies d'adsorption : microcalorimétrie et application des méthodes chromatographiques. Nous présentons ensuite l'appareillage utilisé et le mode d'application des méthodes employées, ainsi que les résultats obtenus.

Le chapitre V comprend la discussion et la conclusion de ce travail.

CHAPITRE I

PROBLEMES POSES PAR LA PROTECTION DU VERRE

Le verre est couramment utilisé dans de nombreux domaines à cause des avantages bien connus qu'il présente. Aussi fait-il l'objet de recherches et de travaux en vue d'améliorer ses propriétés et d'étendre ses applications.

De nombreux verres silicatés ont une haute résistance à la corrosion et ceci a pu faire croire en un temps que le verre était une substance inerte (1). Il n'en est rien et ce matériau possède, au contraire, une réactivité qui ne passe inaperçue qu'à cause de la lenteur des vitesses de réaction des phénomènes produits.

Pour le profane, son insolubilité, en particulier, semble évidente, surtout vis-à-vis des liquides courants plus ou moins aqueux puisque l'on conserve, avec prédilection, un grand nombre de substances liquides dans du verre. Mais si l'on observe de plus près à l'aide de moyens précis le comportement du verre en présence d'eau, on se rend compte qu'il se produit une attaque et une évolution du verre difficile à prévoir et surtout à retarder.

Le verre présentant la composition la plus simple est le verre de silice qui, par addition de divers oxydes, fournit un grand nombre de verres bien définis. La théorie électronique suivant Noll (2), et l'étude par diffraction de rayons X d'après WARREN (3), conduisent à admettre dans le verre la présence de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ comme motif de base d'une structure proche de l'état cristallin. Mais tandis que dans un cristal de silicate les tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ sont régulièrement ordonnés, ils constituent

dans le verre un réseau désordonné de chaînes irrégulières présentant des lacunes où pourront se loger, si c'est un verre composé, les éléments des oxydes présents. La proportion de ces oxydes, par rapport à la silice, ne peut dépasser une certaine valeur si l'on veut conserver la condition du réseau tridimensionnel qui exige que chaque tétraèdre soit encore lié à son voisin par trois sommets, ce qui correspond à la composition $R_2O-2 SiO_2$. Autrement, le réseau se trouve rompu, les chaînes s'ouvrant, il n'y a plus alors de vitrification. L'addition d'oxydes alcalins (Li, K, Na) fournit un verre binaire silico-alcalin. Les autres oxydes que l'on trouve dans la composition des verres peuvent être CaO , MgO , Al_2O_3 , B_2O_3 , ZnO , PbO , etc... L'influence de la composition est déterminante sur l'ensemble des propriétés d'un verre et c'est pour répondre à un très grand nombre de besoins pratiques et scientifiques que la composition des verres est si variée.

La plupart des verres du commerce sont du type $Na_2O-CaO-SiO_2$. A ces constituants de base, s'ajoutent d'autres composants en plus faibles quantités.

On a cherché à augmenter la résistance du verre vis-à-vis de l'eau en agissant sur sa composition ; en lui faisant subir, en cours de fabrication, ou par la suite, un certain nombre de traitements. On peut, enfin, le recouvrir, à l'aide de produits synthétiques, d'un film protecteur beaucoup moins sensible à l'action de l'eau et des autres agents corrosifs.

Le procédé par siliconage a surtout été employé pour traiter certains appareils et récipients de laboratoire ainsi que des flacons et ampoules destinés à l'industrie pharmaceutique et dont on désire rendre la paroi non mouillable. Ce mode de protection intéresse également l'industrie électrique qui recherche des matériaux de très faible conductivité superficielle. L'aspect initial

et la transparence de certaines surfaces de verre pourraient aussi bénéficier d'un tel traitement qui les protégerait vis-à-vis de l'humidité ou d'autres agents agressifs. On a même proposé de recouvrir des vitraux et certains objets d'art d'un dépôt de silicone transparent pour limiter leur dégradation.

La résistance du verre vis-à-vis de l'eau dépend tout d'abord de sa composition et peut être encore augmentée par certains traitements appliqués en cours de fabrication ou après.

1°/ En ce qui concerne l'influence de la composition, d'après Scholze (4), la stabilité à l'eau des verres binaires décroît dans le sens Li, Na, K. En introduisant CaO dans de tels verres, on améliore encore la stabilité à l'eau. Nordberg (5) a dressé, en fonction de leur résistance à l'eau, la liste d'un certain nombre de verres : silice pure ; verre à 96% de SiO_2 ; verres borosilicatés ; verres aluminosilicatés. Hubard (6) place le verre Pyrex comme plus résistant que les verres à base de silicate de chaux et de soude.

2°/ Les propriétés superficielles du verre peuvent être modifiées par certains traitements :

- L'action de la vapeur d'eau à haute température sur le verre fondu améliore sa résistance chimique : Priest et Lévy (7) ont étudié l'influence de la vapeur d'eau introduite au cours de la fusion sur la résistance à la corrosion d'un verre de borosilicate alcalin. Cet effet serait dû à une désalcalinisation superficielle par diffusion interne de Na_2O et son remplacement par des ions H^+ de l'atmosphère gazeuse suivant un processus complexe conduisant à une augmentation du taux des radicaux $-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\text{OH}$, d'où une plus grande résistance du verre à l'action ultérieure de l'eau. Dietzel et Merker (8), Charles (9) donnent une théorie de ce mécanisme réactionnel.

- Traitement par SO_2 : Un processus analogue de désalcalinisation superficielle est obtenu, en cours de fabrication, sous l'influence de l'atmosphère des fours à gaz, par l'action de SO_2 à température élevée. Nordberg (10), Coward et Turner (11), Williams et Weyl (12), Sendt (13), entre autres, exposent les procédés employés et proposent plusieurs hypothèses au sujet de ce traitement empirique.

- Le polissage à l'aide de pâtes contenant divers oxydes peut rendre la surface du verre plus résistante à l'action corrosive de l'eau : Badger et Farber (14).

- Le dépôt sous vide de films d'oxydes ou de métaux (vanadium, tantale) augmente encore la résistance chimique du verre : Lohr (15).

- Plus récemment, les résines synthétiques et les dérivés siliconés furent largement utilisés comme moyen de protection du verre.

Plusieurs sociétés, françaises et étrangères, fabriquent industriellement des produits de base servant au siliconage des objets ou matières premières à traiter. Les techniques d'application sont bien codifiées et les produits fournis sont d'une qualité constante.

Préparées par Kipping en Angleterre au début du siècle (16), les silicones peuvent être définies d'une façon générale comme des composés qui contiennent du silicium, de l'oxygène et des groupes organiques réunis dans un groupement organosiloxane qui ressemble au schéma suivant :



La liaison siloxane - $\begin{array}{c} | \\ \text{Si} \\ | \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} | \\ \text{Si} \\ | \end{array}$ - est une caractéristique de toutes les silicones. C'est elle que l'on trouve également dans le quartz et la silice amorphe et qui confère aux silicones une plus forte résistance à la chaleur que les composés similaires du carbone. Le nombre d'oxygène liés au silicium peut être de 1 à 3 maximum. La diminution du nombre de liaison silicium-oxygène réduit la rigidité du composé et il est plus facile pour les molécules de se déplacer les unes par rapport aux autres.

- Polymères.

Les organosiloxanes polymères s'obtiennent par condensation de monomères ou par addition avec d'autres chaînes, suivant des mécanismes qui conduisent toujours à la répétition plus ou moins longue de motifs identiques ou parfois mixtes. Des dérivés cycliques peuvent aussi se former.

Sous forme polymérisée, les silicones fournissent d'excellents vernis et sont utilisées dans de nombreuses industries.

- Films hydrofuges de produits organosiliciés.

D'après Rochow (17) : "La découverte des films hydrofuges formés par la réaction des vapeurs de méthylchlorosilane sur des surfaces de natures très diverses a conduit à l'une des plus importantes réalisations dans le domaine des corps organosiliciés.

Sous sa forme la plus simple, le traitement hydrofugeant consiste dans la réaction de la vapeur d'un méthylchlorosilane avec des radicaux hydroxyle ou avec de l'eau adsorbée sur une surface, fournissant un film très mince de méthylpolysiloxane, ce qui change l'angle de contact (ou de raccordement) de l'eau liquide

sur cette surface. Par exemple, un morceau de papier filtre exposé à l'air saturé de vapeur de méthylchlorosilane devient hydrofuge, en tout point touché par la vapeur. Alors, l'eau roule en gouttes sur le papier, sans le mouiller, ou bien se maintient en petites goutelettes avec un grand angle de raccordement. Les solvants hydrocarbonés mouillent facilement le papier ainsi traité, mais ne dissolvent pas le film. Seuls des réactifs énergiques, comme l'acide fluorhydrique, pouvant dissoudre les résines solides de silicone, sont capables d'éliminer le film hydrofuge. Le verre et les autres produits céramiques réagissent aussi facilement avec la vapeur de méthylchlorosilane pour donner des films hydrofuges très efficaces (Norton), mais il est nécessaire que leur surface soit recouverte d'une pellicule d'humidité. Le verre parfaitement desséché par chauffage dans le vide ne devient pas hydrofuge d'une manière appréciable par ce traitement. La surface du verre maintenue à l'air dans les conditions ordinaires possède généralement une pellicule d'eau dont l'épaisseur dépend de l'état hygrométrique de l'atmosphère environnante. Les méthylchlorosilanes paraissent agir sur cette pellicule fortement adsorbée en libérant de l'acide chlorhydrique et en fixant des atomes de silicium méthylés à la surface qui devient ainsi hydrofuge. Ici encore, le film organosilicique n'est pas éliminé par les solvants ou les agents détergents ; il n'est enlevé que par abrasion ou par des réactifs qui le détruisent, comme l'acide fluorhydrique ou la potasse alcoolique. Les solutions d'agents mouillants recouvriront la surface et permettront son nettoyage, mais, après rinçage, la surface se retrouvera hydrofuge.

Ces faits d'expérience révèlent la réaction d'hydrolyse subie par le méthylchlorosilane en vapeur à la surface de l'objet, déposant une mince couche de méthylpolysiloxane qui constitue l'agent hydrofugeant. Dans tous les cas, il semble bien que les atomes de silicium soient liés chimiquement au substratum, probablement par l'intermédiaire de l'oxygène."

Bien d'autres chercheurs étudièrent aussi la formation et la constitution de ce film hydrofuge. Patnode (18), en 1940, fut un des premiers à proposer un procédé pour rendre hydrofuge la surface du verre par silanisation. Norton (19), en 1944, traita des surfaces vitrifiées d'isolateurs avec du méthylchlorosilane pour les rendre hydrofuges. Vandervort et Willard (20), en 1948, admettent que ce film doit être fixé par liaisons chimiques, car il ne peut être détruit que par des réactifs très énergiques comme l'acide fluorhydrique. Wessel (21), en 1957, montre l'importance de la présence d'eau dans la réaction de silanisation qui fournit des surfaces siliconées présentant l'angle de contact le plus élevé, c'est-à-dire les propriétés hydrofuges les plus grandes. Holland (22), en 1958, définit l'influence de l'eau qui, développant la présence de OH à la surface du verre, permet la fixation par chimisorption des molécules de silicone.

Un tel film devrait être solide et durable. Or on a souvent constaté que le verre, après un tel traitement, ne présentait pas toujours la résistance attendue vis-à-vis de l'eau à l'état liquide ou vapeur. La même constatation a pu être faite également dans le cas où le film de silicone a été obtenu par trempage du verre dans la solution d'un vernis à base de silicone qui a été ensuite polymérisé par la chaleur.

Wessel (23), Edge et Oldfield (24), Meakins, Mulley et Churchward (25) réalisèrent un certain nombre de mesures de conductivité sur des échantillons d'eau contenue dans des récipients en verre siliconé, ainsi que des mesures de résistivité superficielle sur du verre siliconé. Leurs conclusions montrent que l'effet de protection du film de silicone est très imparfait.

De même, Languer et Kruger (26), Silvestrovitch et Boguslavskii (27) apportent la preuve que le siliconage du verre

n'atteint pas toujours le résultat espéré. A citer également Schwiete, Languer et Auchter (28) qui confirment, dans certains cas, le peu d'efficacité du siliconage comme moyen de protection contre l'hydrolyse.

CHAPITRE II

METHODES ADOPTEES POUR L'ETUDE DE LA REACTIVITE DU VERRE AVANT ET APRES SILICONAGE

1. METHODES D'ETUDE

Nous avons cherché, dans ce travail, à nous rendre compte si le fait de siliconer le verre - ce qui le rend non mouillable - modifiait ses propriétés adsorbantes vis-à-vis de la vapeur d'eau et s'il existait éventuellement la même correspondance en ce qui concerne l'adsorption de molécules organiques.

Nous avons abordé le problème par l'étude énergétique des interactions qui peuvent se produire sur le verre en présence de vapeur d'eau et également de vapeur d'autres corps.

A cet effet, nous avons pris du verre sous une forme très divisée pour en augmenter la surface spécifique (Poudre G_5 de verre Pyrex de la Société SOVIREL). La Société SPECIA a bien voulu se charger de siliconer une partie de cette poudre. Nous étions donc en possession de deux échantillons de verre de même granulométrie et de même origine, dont l'un seulement était recouvert d'un film de silicone. Il était nécessaire, en plus, de posséder un corps de référence qui représenterait une silicone presque à l'état pur et de surface assez grande. Nous avons trouvé une telle substance fabriquée industriellement par la Société DEGUSSA et commercialisée sous le nom d'Aérosil hydrophobe R 972 (29). Ce produit résulte de la fixation de radicaux CH_3 sur un gel de silice et présente superficiellement les groupements organosiloxanes propres aux silicones. La surface spécifique de ces

trois poudres a été déterminée par la méthode BET à l'azote et également à partir de l'isotherme d'adsorption obtenue par chromatographie en phase gazeuse avec du n-heptane.

Le principe de notre étude a été de réaliser ensuite, sur ces trois échantillons, une série d'adsorptions à partir de différents adsorbats et de mesurer dans chaque cas l'énergie mise en jeu.

Nous nous sommes adressé à des corps assez variés par leur nature chimique et dont la dimension des molécules est très différente. Nous avons choisi l'eau ; des alcools : méthylique, éthylique, propylique ; l'acétone ; le n-hexane ; le n-heptane ; le benzène ; le cyclohexane.

La mesure de la chaleur dégagée par adsorption de ces corps sur les échantillons étudiés devait nous donner une idée de l'importance des phénomènes produits et préciser la "réactivité" de ces trois surfaces vis-à-vis d'un même adsorbat.

Pour réaliser et mesurer les adsorptions, nous avons fait appel à deux techniques complémentaires dans leurs résultats : la microcalorimétrie et la chromatographie en phase gazeuse.

Par calorimétrie on mesure, dans leur ensemble, les phénomènes énergétiques qui se produisent, sans pouvoir déterminer la nature des actions mises en jeu : chimisorption ou adsorption physique. Au contraire, les mesures effectuées par chromatographie n'intéressent que les phénomènes réversibles, c'est-à-dire que seules sont évaluées les énergies d'adsorption physique. On doit pouvoir, par comparaison avec les premières mesures calorimétriques, juger de l'importance des énergies d'adsorption chimique qui interviennent.

Nous avons appliqué ces deux méthodes aux échantillons de poudre de verre avant et après siliconage, ainsi qu'à l'Aérosil R 972, en prenant comme adsorbats les produits mentionnés précédemment.

2. PRODUITS UTILISES

A) Poudre de verre.

La Société SOVIREL peut fournir, sous la dénomination de poudre de verre G_1 , G_2 , etc ..., des poudres de verre préparées par broyage très fin de verre Pyrex. Les poudres sont utilisées surtout pour la fabrication des pastilles de verre fritté qui constituent le fond des creusets filtrants.

Nous avons choisi la poudre G_5 qui est la plus fine. La Société SOVIREL indique comme limite extrême pour la dimension des grains de cette poudre les valeurs 3 à 6 μ . La mesure de la surface spécifique de la poudre nous amène à lui attribuer une dimension moyenne de 4 μ , en supposant la forme sphérique. Examinés au microscope, les grains se présentent sous forme d'éclats aux angles très vifs. Examiné en lumière polarisée, ce verre ne présente pas d'anisotropie, ce qui indique l'absence de tensions internes.

Du point de vue chimique, ce verre est un borosilicate, mais sa composition ne semble présenter aucun rapport avec les anomalies observées sur le produit siliconé. La masse spécifique apparente de ce verre, après un léger tassement, est égale à 1,1 g/cm³ ; sa masse spécifique réelle $\rho = 2,5$ g/cm³.

Purification préliminaire.

Avant toute expérience, cette poudre de verre doit subir

un certain nombre d'opérations en vue de la débarrasser de toute trace de substances qui auraient pu s'adsorber à sa surface et qui pourraient fausser les résultats ultérieurs.

Cette purification comporte : l'action d'un mélange sulfochromique contenant CrO_3 à saturation dans l'acide sulfurique concentré, pendant huit jours à froid ; filtration sur verre fritté ; lavage abondant à l'eau bidistillée ; séchage à 110° à l'étuve. La poudre est alors portée à 400° dans un four tubulaire électrique, tandis qu'un courant d'oxygène la traverse pour pyrogéniser les traces de substances organiques. La poudre est ensuite rapidement transvasée dans des fioles pouvant être fermées avec un bouchon rodé. Les fioles sont placées dans un dessiccateur contenant du P_2O_5 et portées sous vide pendant 24 heures au moins. Cette poudre qui servira aux essais directs permettra également de préparer le produit siliconé.

B) Poudre de verre siliconé.

Nous avons vu précédemment quelques propriétés des silicones et comment il est possible de les fixer à la surface de nombreux corps en phase vapeur notamment. C'est ce procédé qui a été utilisé pour le siliconage de la poudre de verre qui nous a servi. L'opération a été faite par l'intermédiaire de la Société SPECIA.

Le mode opératoire est assez simple. Avant d'entrer en contact avec les vapeurs de diméthylchlorosilane, la poudre de verre, préalablement purifiée, est placée pendant quelques heures dans une atmosphère où l'état hygrométrique est voisin de 60%. On place alors la poudre dans une enceinte munie d'un ventilateur pour la circulation de l'air. On vaporise dans l'enceinte une quantité déterminée de diméthylchlorosilane et on fait circuler la vapeur pendant quelques minutes, puis on l'évacue. La poudre

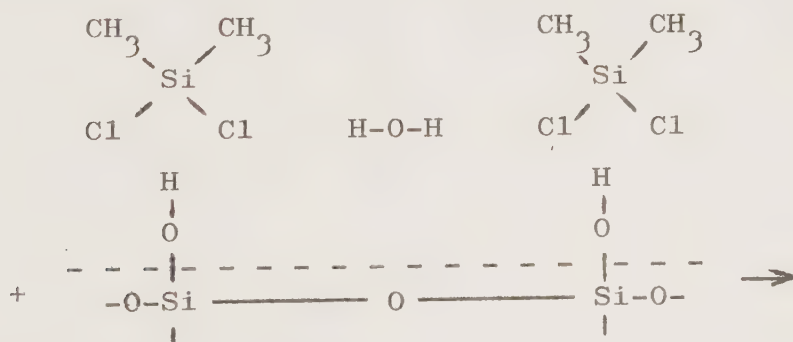
est ensuite retirée et abandonnée sous vide à 150°, pendant plusieurs heures, pour l'élimination de l'acide chlorhydrique. Ainsi traitée, la poudre de verre devient très fluide, semble plus légère et glisse très facilement. Cette poudre doit être conservée dans un dessiccateur avec P_2O_5 .

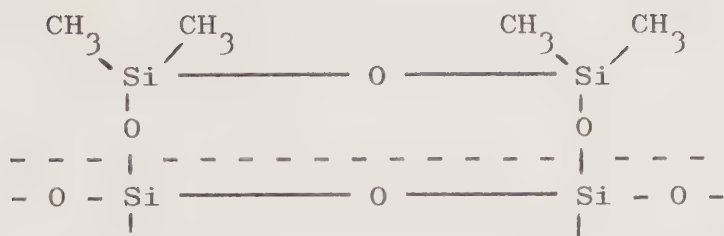
C) Aérosil R 972 hydrophobe. (29 et 30)

En vue de compléter les résultats fournis par l'étude de la poudre de verre avant et après siliconage, nous avons utilisé, dans les mêmes conditions, l'Aérosil R 972 hydrophobe, substance ayant les propriétés superficielles d'une silicone sous forme très divisée.

Ce produit est fabriqué par la Société DEGUSSA. C'est un gel de silice ayant subi en surface un traitement qui transforme les Si-OH de l'Aérosil hydrophile en groupements organosiloxanes. Le procédé de fabrication revient à un brevet français (31). Comme matière de base, on utilise le dioxyde de silicium fraîchement préparé d'après le procédé Aérosil (32). L'Aérosil est mis en présence de diméthyldichlorosilane, en équicourant sous azote, et en présence de vapeur d'eau dans un réacteur à lit fluidisé chauffé à 400°C.

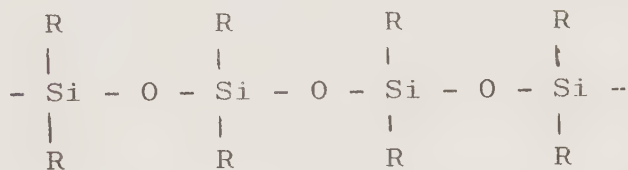
Il se produit la réaction suivante (29)





D'autres formules peuvent être proposées, mais l'analyse confirme seulement le schéma précédent.

La formule générale d'un polymère de silicone étant la suivante :



L'analogie est très grande entre ces deux structures, notamment par la présence de groupements aliphatiques hydrophobes liés au silicium, ainsi que par l'existence de liaisons siloxanes $\text{-- Si -- O -- Si --}$ caractéristiques des silicones. Nous pouvons donc penser que les propriétés superficielles de la substance R 972 sont très voisines de celles d'une silicone, d'où son emploi comme produit de référence.

CHAPITRE III

MESURES DE SURFACE

I. GENERALITES

Il existe de nombreux procédés pour déterminer la surface spécifique des solides. Parmi les méthodes basées sur la mesure de la dimension des particules on peut citer :

- l'utilisation de tamis à main ou mécaniques ;
- les procédés de sédimentation dans l'air ou dans un liquide ;
- les mesures de perméabilité et de diffusion ;
- les procédés optiques directs : microscope optique ou électronique .

Mais toutes ces méthodes ne sont facilement applicables que si l'échantillon est dépourvu de porosité, présente une densité homogène et, en outre, possède des particules de forme géométrique régulière et connue.

Par contre, les mesures de surface spécifique par les méthodes d'adsorption (33 à 38) ont l'avantage de donner des résultats d'ensemble qui ne dépendent pas de l'hétérogénéité physique de la surface. Elles permettent, en particulier dans le cas de surfaces poreuses, de calculer la surface totale et la distribution des pores par comparaison avec d'autres méthodes (39).

Les résultats obtenus par les techniques d'adsorption sont d'autant meilleurs que la surface présente une plus grande homogénéité vis-à-vis de l'adsorbat. Dans ces conditions, les

quantités adsorbées sont proportionnelles à l'étendue de la surface ce qui exclut toute adsorption chimique, irréversible par définition. Il faut donc choisir un adsorbat aussi inerte que possible vis-à-vis de cette surface. L'adsorption peut alors être assimilée à une condensation superficielle sous l'effet de forces d'attraction de nature physique, principalement due aux forces de Van der Waals. Le phénomène étant réversible, il peut, suivant la pression du gaz, se former une ou plusieurs couches de molécules adsorbées.

Le principe de la mesure consiste donc à déterminer la quantité d'adsorbat nécessaire pour recouvrir d'une seule couche la surface à mesurer et, connaissant l'encombrement moléculaire de l'adsorbat, on en déduit la surface de l'échantillon.

Parmi les méthodes basées sur les phénomènes d'adsorption, on peut distinguer :

A) LES METHODES CALORIMETRIQUES.

La chaleur dégagée en cours d'adsorption peut permettre de déterminer les surfaces (ainsi que les chaleurs d'adsorption).

On peut utiliser :

1°/ La méthode absolue de Harkins et Jura qui mesure par calorimétrie la chaleur d'immersion de la surface préalablement recouverte d'une couche adsorbée par mise en équilibre avec la vapeur saturante du liquide (40).

2°/ La méthode des chaleurs d'immersion (41) qui mesure par calorimétrie la chaleur produite lorsqu'on immerge dans un liquide l'échantillon préalablement dégazé.

3°/ La méthode de E. Calvet (42) :

On constate que le thermogramme enregistré pendant l'ad-

sorption d'une vapeur par un solide présente une discontinuité (brusque changement de pente) correspondant à la fin de la formation d'un film monomoléculaire continu à la surface de l'adsorbant. Connaissant l'encombrement superficiel moléculaire de l'adsorbat et la quantité fixée au cours de cette première couche adsorbée, on en déduit très simplement la surface. Mais cette méthode ne s'applique qu'à des adsorbants de surface au moins égale à $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Nous avons plutôt mesuré la surface spécifique des poudres de verre étudiées en utilisant principalement la méthode B.E.T. à l'azote liquide et la chromatographie en phase gazeuse. Cependant, au cours de certaines mesures calorimétriques d'adsorption par la vapeur d'eau sur la poudre de verre, nous avons bien obtenu le changement de pente mentionné dans la méthode de E. Calvet, mais la difficulté d'apprécier l'augmentation de poids de la poudre ne nous a pas permis d'obtenir, à partir de cette technique, un résultat valable; ce qui correspond bien à la limite d'utilisation indiquée puisque les poudres que nous avons étudiées ont une surface inférieure à $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

B) LES METHODES QUI CONDUISENT AU TRACE D'UNE ISOTHERME.

Si au cours d'une adsorption solide-gaz on mesure la quantité de vapeur fixée par l'absorbant et la pression d'équilibre de cette vapeur, on peut tracer, point par point, à température fixe, une courbe qui s'appelle isotherme d'adsorption.

Les isothermes que l'on rencontre au cours des phénomènes d'adsorption se ramènent généralement à cinq types bien définis que l'on désigne sous le nom d'isothermes du type I, II, III, IV ou V dans la théorie de Brunauer (voir fig. 1).

Ces diverses isothermes sont caractéristiques de la

nature de la surface de l'adsorbant ainsi que du mode de liaison réalisé (ainsi les isothermes du type I - ou isotherme de Langmuir - se rencontrent surtout dans les cas d'adsorption chimique). Ces isothermes renseignent sur l'affinité du couple adsorbant-adsorbé et permettent à partir de l'équation de Clapeyron, de calculer l'énergie d'adsorption. Une de leurs principales applications est la détermination des surfaces spécifiques et la mesure de la porosité.

II. ADSORPTION EN PHASE GAZEUSE

L'interprétation des isothermes d'adsorption repose sur une théorie présentée par Langmuir en 1918 et complétée par Brunauer, Doming et Teller plus récemment (43).

- L'adsorption monomoléculaire.

Langmuir fut un des premiers à étudier les phénomènes d'adsorption et à en donner une interprétation très satisfaisante dans le cas correspondant aux isothermes du type I qui portent son nom (44).

L'équation proposée par Langmuir est établie en considérant, en particulier, que l'adsorption est limitée à une couche monomoléculaire et qu'il existe à tout moment un équilibre entre la vitesse de condensation $aP s_0$ et celle d'évaporation bs_1 des atomes ou molécules de gaz au niveau de la surface.

$$\text{A l'équilibre on a : } aPs_0 = bs_1$$

$$\text{en posant } s_0 + s_1 = 1$$

$$\text{on en tire : } s_1 = \frac{aP}{b + aP}$$

ou encore
$$s_1 = \frac{\frac{a}{b} P}{1 + \frac{a}{b} P}$$

soit :
$$s_1 = \frac{kP}{1 + kP}$$

Si l'on appelle V_m le volume de gaz fixé quand toute la surface du solide est recouverte d'une monocouche, on a :

$$\frac{V}{V_m} = s_1 = 1 - s_0$$

donc :
$$V = V_m \frac{kP}{1 + kP} \quad (1)$$

V représente le volume de gaz fixé sur la surface s_1 .

k est une constante dépendant de la force d'adsorption entre un site et l'adsorbat. Le rapport $\theta = \frac{V}{V_m}$ est le taux de recouvrement qui devient égal à 1 lorsque toute la surface est recouverte d'une monocouche.

- L'adsorption multimoléculaire.

Brunauer, Emmet et Teller ont généralisé l'étude précédente aux phénomènes d'adsorption sur plusieurs couches (45). La théorie B.E.T. est une extension à un très grand nombre de couches du mécanisme d'adsorption de Langmuir. Elle tient compte des hypothèses suivantes :

1°/ Le nombre de couches adsorbées peut aller jusqu'à l'infini.

2°/ L'adsorption sur la première couche s'effectue comme dans le modèle de Langmuir sur des sites localisés de la

surface, mais chaque atome ou molécule de cette couche constitue un site d'adsorption pour la deuxième couche et ainsi de suite pour les autres couches.

3°/ L'énergie d'adsorption E_1 est constante en première couche. Dans toute autre couche, l'énergie d'adsorption est égale à l'énergie de liquéfaction E_1 .

L'établissement de l'équation B.E.T. repose alors sur une série de relations qui expriment les équilibres entre la condensation et l'évaporation des atomes ou des molécules d'adsorbant au niveau de chacune des couches successives en faisant intervenir un raisonnement analogue à celui de Langmuir, mais moins simple, à partir de la deuxième couche.

Le calcul conduit à l'équation générale :

$$V = V_m \frac{C \cdot \frac{P}{P_0}}{1 - \frac{P}{P_0} \left[1 + \frac{P}{P_0} (C - 1) \right]} \quad (2)$$

ou encore :

$$V = V_m \frac{CP}{(P_0 - P) \left[1 + \frac{P}{P_0} (C - 1) \right]} \quad (3)$$

qui représente l'équation d'état d'une isotherme dans la théorie B.E.T.

V_m représente encore ici le volume de gaz nécessaire à recouvrir d'une couche monomoléculaire toute la surface de l'adsorbant. C représente, à un facteur près, la différence $(E_1 - E_2)$ des énergies d'adsorption entre la première couche et les couches suivantes en admettant qu'à partir de la deuxième couche l'énergie d'adsorption devient égale à l'énergie de liquéfaction. P_0 représente la pression maximale de vapeur de l'adsorbant à la température considérée.

Remarque : Lorsque P est faible, le rapport P/P_0 devient petit devant l'unité et l'équation (2) se ramène à :

$$V = V_m \frac{C \frac{P}{P_0}}{1 + \frac{P}{P_0} (C - 1)}$$

$$\text{ou : } V = V_m \frac{aP}{1 + bP}$$

On retrouve, à un facteur près, la relation de Langmuir.

— Mesure des aires spécifiques.

L'équation (3) peut aussi s'écrire sous la forme dite "Transformée linéaire" :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{P}{P_0} \cdot \frac{C - 1}{C V_m}$$

et sous cette forme permet le calcul de la surface.

On trace la courbe $\frac{P}{V(P_0 - P)} = f(P/P_0)$.

Une grande partie de cette courbe est une droite dont l'ordonnée à l'origine extrapolée a pour valeur :

$$Y_0 = \frac{1}{C V_m}$$

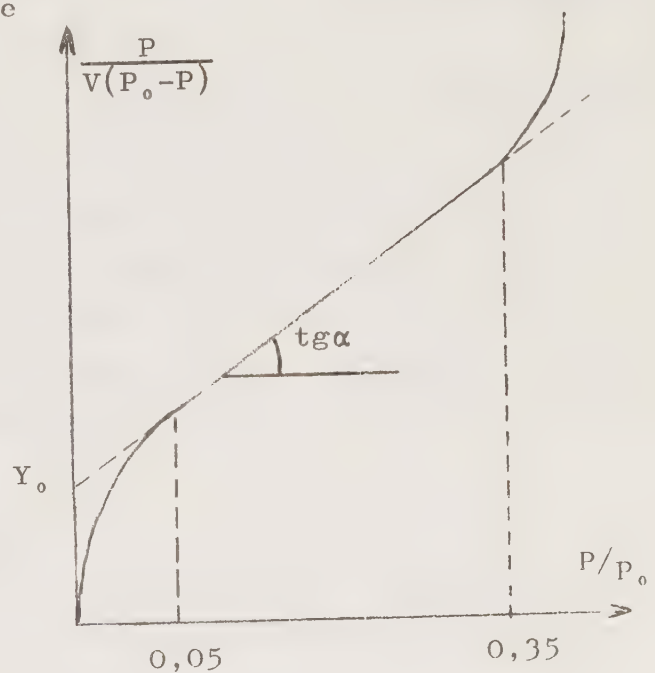
et dont la pente est égale à :

$$\text{tg} \alpha = \frac{C - 1}{C V_m}$$

De ces deux relations on tire :

$$C = \frac{Y_0 + \text{tg} \alpha}{Y_0}$$

$$V_m = \frac{1}{Y_0 + \text{tg} \alpha}$$



En fait, l'expérience montre que dans la plupart des cas on obtient bien une droite, tout au moins dans l'intervalle de pression compris entre 0,05 et 0,35.

Si l'on connaît l'encombrement moléculaire superficiel σ_0 en $\text{\AA}^2$ de l'adsorbat, on obtient S.

$$S_m^2 = \frac{N \times V_m}{22.400} \times \sigma_0 \times 10^{-20}$$

Dans le cas de l'azote avec $\sigma_0 = 16 \text{\AA}^2$

$$S_m^2 = 4,02 V_m$$

et la surface spécifique $S_m^2/g = 4,02 \frac{V_m}{m}$

(où N est le nombre d'Avogadro, V_m le volume monomoléculaire en cm^3 et m le poids de l'échantillon en g).

III. PRINCIPALES METHODES UTILISEES

Les méthodes qui conduisent au tracé d'une isotherme sont de deux sortes : les méthodes statiques et les méthodes dynamiques.

1°/Les méthodes statiques doivent leur nom au fait que chaque point de l'isotherme correspond à une mesure réalisée, à l'équilibre, après introduction de chaque nouvelle quantité d'adsorbat. On peut distinguer : soit les méthodes gravimétriques où la mesure des quantités d'adsorbat fixé se fait au moyen d'une balance ; soit les méthodes volumétriques où l'on détermine les quantités fixées par l'intermédiaire de mesures de volumes et de pressions.

2°/Les méthodes dynamiques se caractérisent par la circulation du gaz à adsorber à travers l'échantillon. Elles sont surtout représentées par les méthodes de chromatographie en phase gazeuse.

1°/ METHODES STATIQUES.

a) Méthode gravimétrique.

La détermination de la quantité d'adsorbat fixé en cours d'adsorption peut se faire au moyen d'une balance du type de la balance à ressort de McBain et Bakr (46). Le ressort est une spirale de silice, placée à l'intérieur d'une enceinte étanche, et dont on connaît, par étalonnage préalable, la longueur en fonction du poids qu'elle supporte. Le gaz adsorbé produit donc un allongement suivi à l'aide d'un cathétomètre ou d'un microscope ou grâce à des méthodes électriques plus sensibles (47 et 48). La pression est mesurée à l'intérieur de l'enceinte par une méthode classique.

b) Méthode volumétrique (Méthode B.E.T.).

Le principe de cette méthode est dû à Brunauer, Emmet et Teller (45) qui lui ont donné leur nom (voir pages précédentes).

Du point de vue expérimental, les appareils volumétriques employés permettent de déterminer le volume de gaz adsorbé par l'intermédiaire de mesures de pression dans une enceinte de capacité connue et dont la température est bien définie. La figure 2 fournit le schéma de principe d'un tel appareil qui comprend :

- Un porte échantillon qui peut plonger dans un bain à température constante au cours de l'adsorption ; le plus souvent on utilise l'azote liquide. L'échantillon placé dans l'appareil est tout d'abord dégazé sous vide.
- Un système de burettes étalonnées et un dispositif de détermination des pressions qui permettent de mesurer un certain volume

de gaz sous une pression connue et de mettre ce gaz en communication avec l'échantillon par le jeu de divers robinets à plusieurs voies ; on mesure alors, après équilibre, la nouvelle pression du gaz, ce qui permet de calculer le volume adsorbé.

- Deux ballons contenant : l'un le gaz à adsorber, l'autre de l'hélium pour la mesure du volume mort.

- Un appareillage à vide (pompe primaire à palettes et pompe à diffusion de vapeur de mercure) ainsi qu'un circuit complexe de canalisations et robinets en verre.

Par introductions successives de gaz dans le porte échantillon, on peut tracer, point par point, l'isotherme d'adsorption et puis, éventuellement, en ramenant la pression vers zéro, la branche de désorption. L'isotherme de désorption ne coïncide pas toujours avec l'isotherme d'adsorption (49). Cela se produit dans le cas de surfaces poreuses - isotherme du type IV ou V - L'hystérésis observée est due à une condensation capillaire de l'adsorbat à l'intérieur des pores et s'explique par la loi de Kelvin (50). La surface de la boucle d'hystérésis permet le calcul de l'aire correspondant aux pores.

Il existe de nombreux types d'appareils volumétriques. Ils diffèrent par certains dispositifs qui les adaptent à un type d'adsorption déterminé (51, 52, 53). La méthode B.E.T. est universellement connue et, maintenant, utilisée dans tous les laboratoires qui font des études sur les surfaces.

2°/ METHODES DYNAMIQUES : CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

Les méthodes de chromatographie en phase gazeuse, appliquées à des recherches physico-chimiques, ne sont pas encore très généralisées et c'est la raison pour laquelle nous décrivons assez longuement les aspects théoriques et expérimentaux.

taux des procédés utilisés. Ces méthodes ont, en effet, un grand intérêt, car, en dehors de la mesure des surfaces, la chromatographie gaz-solide se prête particulièrement bien à la détermination des énergies d'adsorption et permet de faire la distinction entre les différentes formes d'énergie qui peuvent intervenir dans certains phénomènes d'adsorption en comparant les résultats qu'elle fournit avec ceux apportés par d'autres méthodes.

Les méthodes chromatographiques qui permettent l'évaluation des surfaces spécifiques sont de trois sortes.

Deux de ces méthodes conduisent au tracé d'une branche d'isotherme, d'où l'on passe au calcul de la surface. Ce sont :

a) La méthode par intégration du chromatogramme.

b) La méthode de désorption thermique élaborée par Nelson et Eggertsen (54) et par Grubner (55).

Une autre méthode permet de calculer directement la surface de l'adsorbat d'après le volume de rétention, méthode proposée par Cremer (56) et par Wolf et Bayer (57).

Nous n'avons utilisé que la première des trois qui est la plus importante de ces méthodes. Les chromatogrammes et les isothermes correspondantes sont représentées sur les figures 3 à 7.

IV. ISOTHERMES D'ADSORPTION PAR INTEGRATION DES CHROMATOGRAMMES.

C'est Wilson (58) en 1940 qui le premier fit une étude théorique quantitative de la relation qui existe entre les courbes de sorption chromatographique et la forme des isothermes d'adsorption. Weiss (59), de Vault (60) et Gluckhauf (61) établirent une

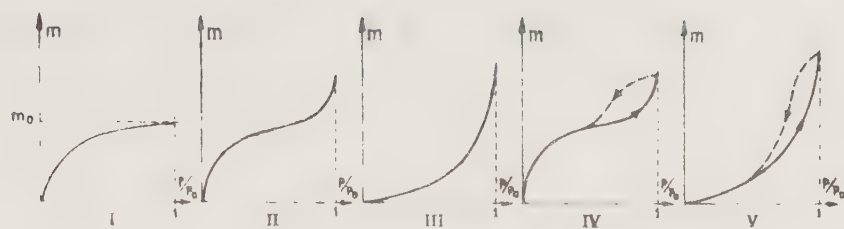


Fig. 1 - Les différents types d'isothermes d'adsorption :
 en abscisses, la pression réduite $\frac{P}{P_0}$, en ordonnées, la masse adsorbée.

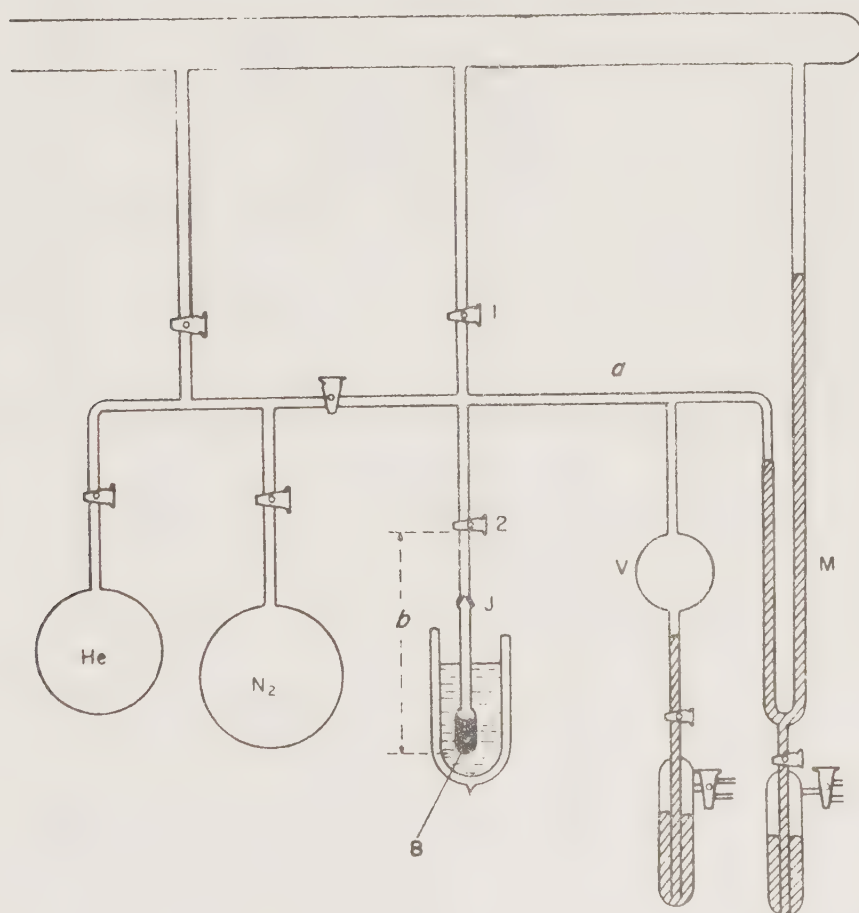


Fig. 2 - Appareil volumétrique pour la détermination
 des isothermes d'adsorption (méthode B.E.T.).

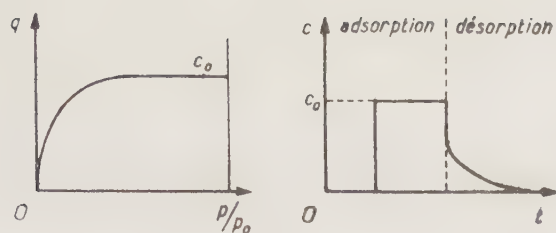


Fig. 3 - Isotherme du type I et chromatogramme correspondant.

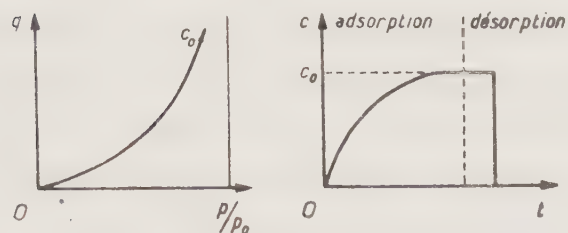


Fig. 4 - Isotherme du type II et chromatogramme correspondant.

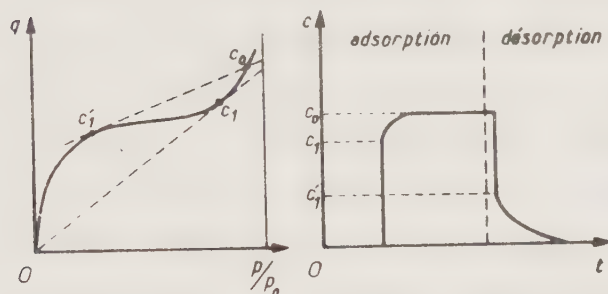


Fig. 5 - Isotherme du type III et chromatogramme correspondant.

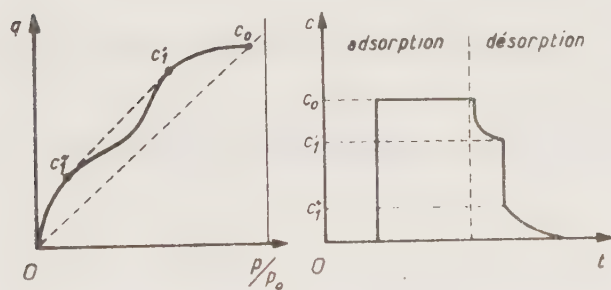


Fig. 6 - Isotherme du type IV et chromatogramme correspondant.

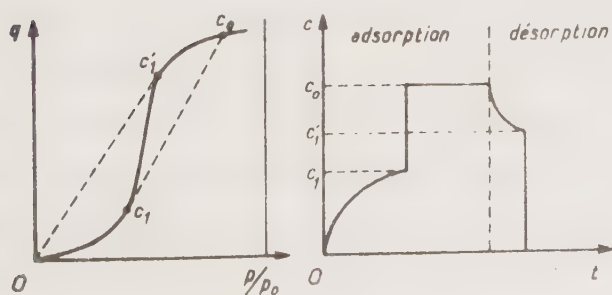


Fig. 7 - Isotherme du type V et chromatogramme correspondant.

technique originale de mesure des isothermes d'adsorption développée par la suite par Wicke (62), Cremer (63), Greeg (64) et bien d'autres auteurs.

A. Saint-Yrieix - à l'Institut National de Recherche Chimique Appliquée où nous avons réalisé une partie de notre travail - a utilisé cette technique et en a perfectionné l'interprétation pour l'appliquer à des échantillons de faibles surfaces spécifiques, bien inférieures à $1 \text{ m}^2/\text{g}$ (ce qui est le cas de la poudre de verre que nous avons employée). La nécessité d'utiliser des quantités de produit relativement importantes pour tenir compte de la petitesse de ces surfaces, conduit à des phénomènes de perte de charge et de diffusion dans les colonnes qui obligent à introduire des facteurs de correction que A. Saint-Yrieix a bien définis. Nous empruntons à un mémoire, non encore publié, que ce dernier a rédigé sur ce problème (65), la description des techniques expérimentales adoptées et les calculs se rapportant au tracé des isothermes par intégration des chromatogrammes.

Deux techniques sont utilisées à cet effet :

A) L'ANALYSE PAR ELUTION (INJECTION DISCONTINUE OU PULSATOIRE).

Cette méthode est à priori assez simple. Elle consiste à injecter au moyen d'une microseringue une quantité connue d'adsorbat en tête de la colonne dans laquelle circule le gaz vecteur à un débit constant et connu. Le pic d'élution obtenu présente généralement une partie diffuse correspondant à une atteinte de l'équilibre dans la colonne. L'analyse de cette partie diffuse du front permet de tracer l'isotherme d'adsorption. Voir Roguinski (66), Kiselev (67), A. Saint-Yrieix (68).

Cette technique par élution présente l'avantage d'une plus grande simplicité, mais l'erreur dans le tracé de l'isotherme peut être importante à cause de l'impossibilité de s'assurer de la validité d'un seul point de cette isotherme (si ce n'est le point zéro). Par contre, la méthode suivante qui conduit à un palier d'équilibre, que l'on contrôle facilement, fournit un second point de l'isotherme dont on est absolument certain.

B) L'ANALYSE DU FRONT DE ZONE (INJECTION CONTINUE).

C'est la technique que nous avons employée le plus souvent.

Le principe consiste à faire passer sur l'échantillon un gaz porteur non adsorbé jusqu'à l'obtention d'une ligne de base stable. A un instant donné, t_0 , on remplace ce gaz porteur par un mélange gaz porteur-adsorbat (à concentration donnée et constante, C_0 , en adsorbat) et en maintenant le même débit que pour le gaz porteur seul. Quand l'équilibre d'adsorption est atteint, on remplace de nouveau, à l'instant t_1 , ce mélange par le gaz porteur pur, afin de revenir à la ligne de base initiale. Cette technique est considérée comme plus précise, mais entraîne une complication technologique qui n'existe pas dans l'analyse discontinue.

Schématiquement, le chromatogramme se présente comme indiqué sur la figure 8. L'aire S_A correspond à la quantité adsorbée jusqu'au palier d'équilibre de concentration C_0 en adsorbat ; s'il n'y a pas d'adsorption irréversible, elle est égale à l'aire de désorption S_D . La portion d'isotherme correspondante peut être construite point par point de deux façons :

1°/ Enregistrer plusieurs chromatogrammes en faisant varier la concentration de l'adsorbat dans le gaz vecteur jusqu'à

CHROMATOGRAMMES PAR METHODE D'INJECTION CONTINUE

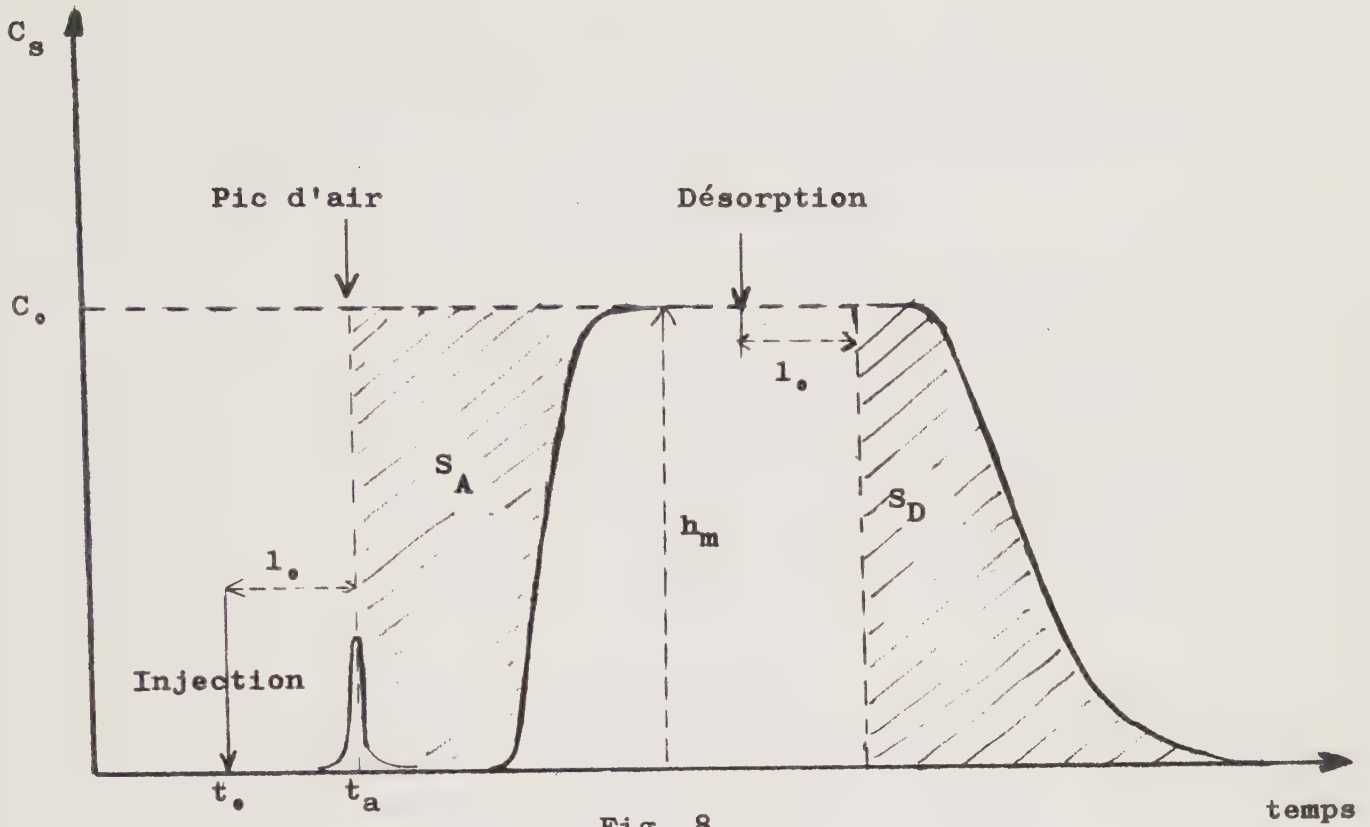


Fig. 8

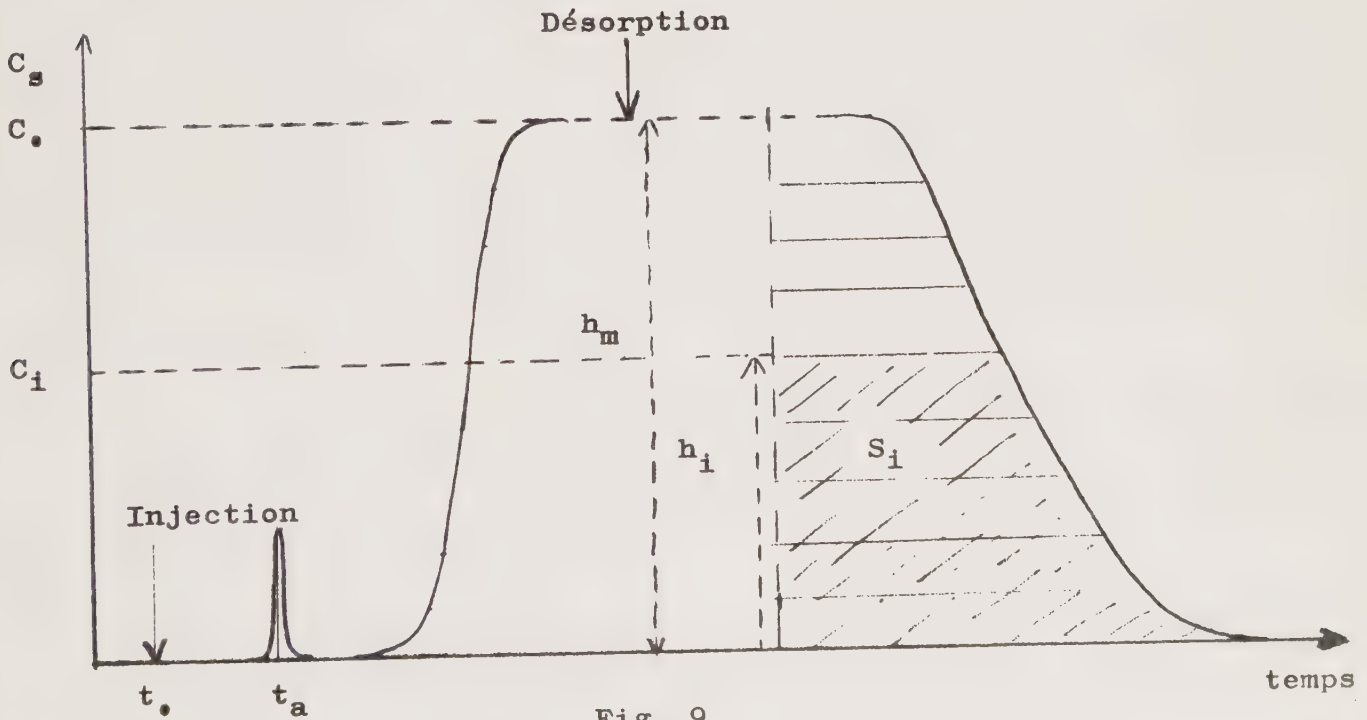


Fig. 9

la valeur maximale C_0 . La mesure de l'aire du front le plus diffus pour chaque courbe permet de calculer le point correspondant de l'isotherme. Ce procédé est très précis car tous les points de l'isotherme sont directement mesurés.

2°/ Ne faire qu'un seul enregistrement pour une concentration C_0 et découper l'aire du front, considéré comme à l'équilibre, en tranches de hauteur variable h_i et d'aire partielle S_i . A chaque surface correspond une concentration C_i , ce qui permet encore de tracer l'isotherme point par point. Cette technique est moins rigoureuse que la précédente, mais conduit quand même à un point sûr de l'isotherme correspondant au palier d'équilibre (figure 9).

La technique de dépouillement du chromatogramme repose sur l'équation résultant du bilan massique du processus chromatographique. Ce bilan massique est établi à partir de ce que l'on appelle en chromatographie des "conditions idéales", c'est-à-dire que l'on fait les hypothèses suivantes :

- 1) Un segment de colonne contenant une quantité donnée d'adsorbant contient aussi un volume libre invariant avec le temps et la position du segment, c'est-à-dire que l'on suppose un remplissage homogène de la colonne.
- 2) La température de la colonne est constante et uniforme sur toute sa longueur.
- 3) La vitesse en volume de la phase mobile est constante, ce qui suppose deux choses : d'une part, il n'y a pas de perte de charge, d'autre part, on néglige les variations de débit dues à l'adsorption ou la désorption.
- 4) Tout transport axial est dû à la convection (on néglige le phénomène de diffusion longitudinale).
- 5) Il y a équilibre à tout instant dans toute section droite (les constantes de vitesse d'adsorption et désorption sont très grandes).

Moyennant ces hypothèses, on peut établir l'équation du bilan massique (68) qui conduit à la relation suivante, clé de la méthode de construction de l'isotherme à partir du front d'équilibre :

$$f(C) = \frac{\omega_s K}{u g} S \quad (1)$$

où $f(C)$ = quantité adsorbée par 1 gramme d'adsorbant en équilibre avec une concentration C en adsorbat ;

ω_s = débit du mélange hélium-adsorbat mesuré à la sortie de la colonne avec un débitmètre à bulles ;

u = vitesse de déroulement du papier de l'enregistreur ;

g = poids d'adsorbant dans la colonne ;

K = constante de réponse du détecteur ;

S = aire mesurée sur le chromatogramme et correspondant à la hauteur h .

Une petite quantité d'air est envoyée en début d'injection afin de déterminer le temps de passage l_0 , à travers la colonne, d'un gaz non adsorbé. Cette valeur l_0 servira à définir sur le chromatogramme l'origine des aires S_A et S_D .

Pour plus de détails, nous renvoyons aux références déjà citées page 30

- Influence de la perte de charge.

La théorie précédemment décrite n'est valable que sous les conditions d'idéalité indiquées : les deux premières peuvent être supposées satisfaites sans trop de difficultés, par contre, les trois conditions suivantes demandent un examen attentif. On peut tout d'abord négliger l'influence de la variation de débit due à la sorption si la concentration d'adsorbat est suffisamment faible. Il est difficile de juger à priori de l'importance des

conditions 4 et 5. Il a été indiqué (69) que des conditions proches de l'idéalité peuvent être réalisées si les pentes des branches diffuses des pics chromatographiques peuvent être rendues suffisamment faibles, c'est-à-dire par l'utilisation de colonnes de longueur convenable. Une raison supplémentaire d'utiliser des colonnes longues est, dans le cas particulier d'adsorbants à faibles surfaces, d'avoir une quantité d'adsorbant suffisamment importante pour que les quantités adsorbées puissent être déterminées correctement. Cette double nécessité impose presque obligatoirement une perte de charge non négligeable.

Si l'on admet que l'isotherme est linéaire dans le domaine de pression correspondant à l'entrée et à la sortie de la colonne, on doit, pour tenir compte de l'influence due à la perte de charge, corriger la pression considérée au moyen de la formule ci-dessous :

$$P_m = \frac{2}{3} \frac{P_e^3 - P_s^3}{P_e^2 - P_s^2} = \frac{P_s}{j} \quad (2)$$

où j désigne le facteur de James et Martin (70)

$$j = \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_e/P_s)^2 - 1}{(P_e/P_s)^3 - 1} \quad (3)$$

Donc, une colonne équivalente, sans perte de charge, serait à la pression constante donnée par la relation (2) ; et, sur l'isotherme, la quantité adsorbée correspond à celle qui serait mesurée en statique à la pression relative :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{P_{sat}}{P_0} \cdot \frac{P_s}{P_e} \cdot \frac{1}{j} \quad (4)$$

où :

P_e = pression à l'entrée de la colonne ;

P_s = pression à la sortie de la colonne ;

P_{sat} = pression de vapeur maxima de l'adsorbat à la température du saturateur ;

P_0 = pression de vapeur maxima de l'adsorbat à la température de la colonne.

Si P_s est égale à la pression atmosphérique et si l'on désigne par ΔP la perte de charge, la relation précédente peut s'écrire :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{P_{\text{sat}}}{P_0} \cdot \frac{P_A}{P_A + \Delta P} \cdot \frac{1}{j} \quad (5)$$

Cette relation n'est valable que si dans le domaine de pression partielle correspondant à l'entrée et à la sortie de la colonne, on peut assimiler la portion d'isotherme à une droite, ce qui est en général le cas.

- Dispositif expérimental.

Le montage expérimental utilisé est schématisé sur la figure 10. Il comprend :

a) Un saturateur du type décrit par Zaitsev (71) qui permet d'obtenir une pression de vapeur partielle d'adsorbat bien définie, dans le gaz porteur, et déterminée par la température du réfrigérant.

b) Une vanne à 6 voies (A) permettant d'envoyer sur la colonne d'adsorbant soit le gaz porteur pur, soit le mélange gaz porteur-adsorbat. La vanne à 6 voies (B) sert à injecter un "pulse" d'un gaz non-adsorbé (ici N_2) de façon à déterminer le "volume mort" de l'appareil.

c) Une cellule à conductivité thermique GOW-MAC, type PRETZEL, à filaments WX (tungstène-rhénium) reliée à un enregistreur potentiométrique SERVO-RITER II (Texas Instruments) de 1 mV. L'intensité dans les filaments est de 250-300 mA et est

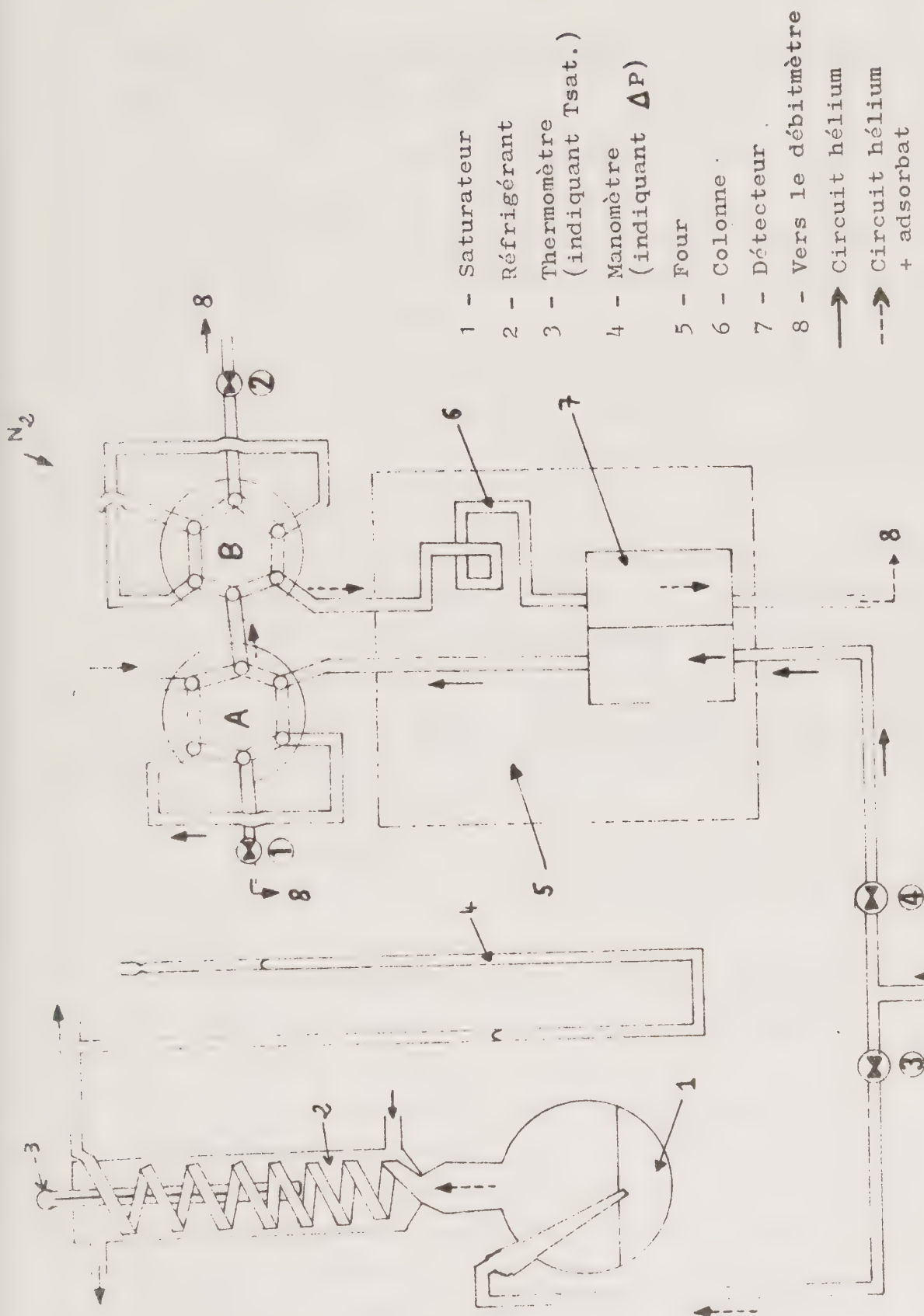


Fig. 10 - Appareil utilisé en chromatographie gazeuse pour injection continue sous pression donnée.

obtenue à l'aide d'une alimentation stabilisée CHAUVIN ARNOUX, type STABIL I.T. 64 VC2.

d) La colonne de longueur variable (de 20 cm à 2 m) est en cuivre ou acier inox, généralement de 1/4 de pouce de diamètre extérieur (soit 6,3 mm environ). Avant remplissage, les colonnes sont soigneusement nettoyées à la potasse méthanolique et aux solvants.

e) Les vannes (1) à (4) servent à régler les débits ou à créer une perte de charge équivalente à celle de la colonne (vannes 1 et 2). Ce sont des vannes à aiguilles NUPRO à réglage très fin, type I S ou 2 S.

L'ensemble cellule-colonne est placé dans un four thermostaté dont la régulation locale est assurée à moins de 0,1°C. La température de cet ensemble dépend de l'adsorbat et de la valeur choisie pour la tension de vapeur de ce dernier.

L'hélium utilisé est du type N45 ($\text{He} \geq 99,995\%$), fourni par l'AIR LIQUIDE, et est séché préalablement par passage sur filtre de tamis moléculaire 5 Å.

Les adsorbats sont des produits purs pour chromatographie.

- Détermination des différents paramètres de la formule (2)

Débit (à la sortie de la colonne) (ω , cm³/sec) :

On le mesure à l'aide d'un débitmètre à bulles placé à la sortie du détecteur. Pour tenir compte de la tension de vapeur d'eau de la solution de Teepol utilisée (solution à 10%), on a préalablement mesuré cette tension de vapeur à différentes températures encadrant la température ambiante. On a trouvé que la tension de vapeur de cette solution est environ 0,9 fois

celle de l'eau à la température considérée.

$$\text{On a alors : } \omega_s = \omega_a \cdot \frac{P_A - 0,9 \psi_a}{P_A} \cdot \frac{T_c}{T_a} \quad (6)$$

où ω_a = débit mesuré au débitmètre à bulles à la température T_a de ce débitmètre ;

T_a = Température ambiante ;

T_c = Température de la colonne ;

ψ_a = Tension de vapeur de l'eau.

Constante K de réponse du détecteur :

L'intensité dans les filaments étant maintenue constante, on a vérifié la linéarité de la réponse du détecteur pour chaque adsorbat dans le domaine de concentrations utilisées ($< 10\%$ en volume). Ceci se fait très simplement en faisant varier la température du réfrigérant (donc P_{sat}) et en notant la hauteur H_m du palier d'équilibre. Si la réponse du détecteur est linéaire on a $C_s = K h_m$.

$$\text{Comme } C_s = \frac{P_A}{P_A + \Delta P} \cdot \frac{P_{sat}}{760 \cdot 22,4} \cdot \frac{273}{T_c} \quad (\text{en millimoles/cm}^3) \quad (7)$$

$$\text{on en tire : } K = \frac{P_A}{P_A + \Delta P} \cdot \frac{P_{sat}}{760 \cdot 22,4} \cdot \frac{273}{T_c} \cdot \frac{1}{h_m} \quad (\text{en milli-} \quad (8) \\ \text{moles/cm}^4)$$

et on vérifie que l'on a bien une valeur constante pour K calculé d'après (8).

- Technique de dépouillement.

a) Détermination à partir de plusieurs fronts d'adsorption (voir page 31).

Si on se réfère au schéma du chromatogramme de la figure 8, le problème consiste à déterminer à partir des éléments connus S_A et h_m la quantité adsorbée. Cette quantité se calcule à partir de l'équation (1) :

$$f(C) = \frac{\omega_s K}{u_g} S_A$$

et, compte tenu de (6) et (8), celle-ci donne :

$$f(C) = \frac{1}{u_g} \omega_a \frac{P_A^{-0,9 \psi_a} P_{sat}}{P_A + \Delta P} \frac{273}{T_a} \frac{S_A}{h_m} \text{ (millimoles/g)} \quad (9)$$

Cette quantité adsorbée est à rapporter à la pression relative donnée par (5) :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{P_{sat}}{P_0} \frac{P_A}{P_A + \Delta P} \cdot \frac{1}{j}$$

Ce calcul répété à partir de chaque chromatogramme permet de construire, point par point, la portion d'isotherme.

b) Détermination à partir de l'analyse d'un front d'adsorption unique.

Cette technique a l'avantage d'être expérimentalement plus rapide que la précédente et conduit cependant à des résultats assez précis ; c'est elle que nous avons adoptée dans la plupart des cas.

Après avoir décomposé la surface du front en surfaces partielles, auxquelles correspondent les concentrations C_i (fig. 9), et avoir calculé ces aires, on détermine alors les différents points de l'isotherme à partir des deux relations suivantes :

$$f(C_i) = \frac{1}{u g} \omega_a \frac{P_A - 0,9 \psi_a}{P_A + \Delta P} \cdot \frac{P_{sat}}{760.22,4} \cdot \frac{273}{T_a} \cdot \frac{S_i}{h_m} \text{ (millimoles/g)} \quad (10)$$

$$\text{avec } 0 < S_i < S_A$$

$$\text{et } \frac{P}{P_0} = \frac{P_{sat}}{P_0} \cdot \frac{P_A}{P_A + \Delta P} \cdot \frac{1}{j} \cdot \frac{h_i}{h_m} \quad (11)$$

$$\text{avec } 0 < h_i < h_m$$

ω_a correspond, dans ce cas, à la valeur du débit au front de zone considéré.

Dans les deux cas, les résultats ainsi calculés sont réunis dans un tableau où figurent également les données nécessaires pour tracer la transformée linéaire.

S_i	h_i	$(1)=f(C_i)$ $= S_i \frac{\omega K}{u}$	$(2)=\frac{(1)}{m}$	P/P_0	$(2)(1-P/P_0)$	$\frac{P/P_0}{(2)(1-P/P_0)}$
			A	B		C

Tracé de l'Isotherme : $A = f(B)$

Tracé de la Transformée linéaire : $C = f(B)$

V. PARTIE EXPERIMENTALE

Mesure de la surface spécifique des poudres de verre G_5 et SG_5 (siliconé) ainsi que de l'Aérosil R 972.

Nous nous sommes adressé à deux techniques d'adsorption conduisant au tracé d'une isotherme : la méthode B.E.T. à l'azote et la méthode par intégration du chromatogramme d'adsorption d'heptane.

A) Méthode volumétrique B.E.T. à l'azote.

Nous ne donnons pas le détail des opérations suivies, car la méthode B.E.T. est d'une utilisation courante pour les mesures de surface.

Nous indiquons seulement que le dégazage de la poudre a été fait à 110° pendant 14 heures, sous un vide de 10^{-5} mm Hg.

La mesure de l'espace mort de l'appareil a été réalisée avec de l'hélium.

Nous reportons dans les tableaux (I, II, III) les valeurs déduites des résultats d'expérience :

1°/ Volume d'azote en cm^3 adsorbé par gramme d'échantillon.

2°/ Pression d'azote dans le porte échantillon.

3°/ Pression de vapeur saturante de l'azote liquide à la température du porte échantillon (cette température étant mesurée par l'intermédiaire d'un thermomètre à oxygène).

4°/ Rapport P/P_0 .

Ces valeurs permettent de tracer l'isotherme d'adsorption.

Le calcul de la surface se fait à partir de la transformée linéaire tracée pour des pressions relatives comprises entre 0,1 et 0,25 environ.

Remarque : Le point où $P/p_0 = 0,2$ est très souvent suffisant pour le calcul de la surface à partir de la formule empirique :

$$S = V_{0,2} \times 0,33$$

- Calcul de la surface de la poudre de verre G_5 :
(figure 11 et tableau I).

La transformée linéaire fournit les valeurs de Y_0 et de $\text{tg}\alpha$ (voir page 23).

$$\text{et comme } V_m = \frac{1}{Y_0 + \text{tg}\alpha} \quad \text{avec } \begin{cases} Y_0 = 0 \\ \text{tg}\alpha = \frac{1,23}{0,2} \end{cases}$$

$$\text{on a : } V_m = \frac{1}{\text{tg}\alpha} = \frac{0,2}{1,23} = 0,163$$

$$\text{Par suite } S = 4,02 V_m$$

$$S = 4,02 \times 0,163 = 0,65 \text{ m}^2/\text{g}$$

- Calcul de la surface de la poudre de verre siliconée SG_5 : (Figure 12 et tableau II).

$$\text{Ici } Y_0 = 0,09$$

$$\text{tg}\alpha = 2,04$$

$$V_m = \frac{1}{Y_0 + \text{tg}\alpha}$$

$$= \frac{1}{0,09 + 10,2} = \frac{1}{10,29}$$

$$\text{et } S = 4,02 \cdot \frac{1}{10,29} = 0,39 \text{ m}^2/\text{g}$$

- Calcul de la surface de l'Aérosil R 972 :
(figure 13 et tableau III).

La transformée linéaire donne les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} Y_0 &= 0,4 \\ \operatorname{tg} \alpha &= 34,1 \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} Y_0 &= 0,4 \\ \operatorname{tg} \alpha &= 34,1 \end{aligned}} \right\} \text{ d'où } \frac{1}{V_m} = 34,5 \cdot 10^{-3}$$

$$S = \frac{4,02}{34,5} \cdot 10^3 \approx 116 \text{ m}^2/\text{g}$$

Remarque : Nous constatons que la surface spécifique de la poudre siliconée est nettement plus petite que celle de la poudre de verre initiale. Cette différence pourrait provenir de la présence de pores dans la poudre non siliconée et l'obturation de ces pores par siliconage diminuerait d'autant la surface du produit siliconé. Mais le tracé d'une isotherme d'adsorption-désorption a montré qu'il n'en était rien et que les deux branches de l'isotherme coïncidaient, à peu de chose près, notamment dans la zone des plus fortes pressions. Par la suite, nous avons eu l'occasion, en dépouillant les chromatogrammes de ces mêmes poudres, de vérifier que l'on trouvait bien les mêmes surfaces qu'avec la méthode B.E.T. à la précision des mesures près. On peut alors penser que la diminution de la surface spécifique de la poudre de verre siliconée provient simplement de l'association d'un certain nombre de grains sous l'effet du siliconage (Une fois siliconés les grains présentent cependant une grande fluidité mutuelle).

Un autre procédé pour vérifier la non-porosité d'une surface consiste à comparer l'isotherme d'adsorption de cette surface avec l'"isotherme standard" tracée à partir de solides non poreux bien définis : Sing(72, 73) et Boer (74). Dans notre cas, les deux isothermes coïncident sensiblement, ce qui confirme cette dernière supposition (fig. 14).

Poudre G ₅			
Isotherme par méthode B.E.T.			
m = 21,472 g, dégazé à 100° 14 h. sous vide.			
V _{ad} /g	P	P _o	P/P _o
(ml)	(mm Hg)		
0,185	89,3	762	0,117
0,189	110,8	779	0,142
0,201	146,9	777	0,189
0,209	176,6	769	0,230
0,253	318,6	773	0,412
0,265	360,4	777	0,464
0,300	422,5	773	0,547
0,346	521,1	773	0,674
0,395	586,8	773	0,757
0,440	626,1	772	0,810
0,608	701,7	773	0,908
0,641	703,0	766	0,918
Transformée linéaire			
V _{ad} /g	P/P _o	1 - P/P _o	$\frac{P/P_o}{V_{ad/g} [1 - P/P_o]}$
0,185	0,117	0,883	0,718
0,189	0,142	0,858	0,876
0,201	0,189	0,811	1,159
0,209	0,230	0,770	1,428

TABL. IAU 1

Poudre SG ₅			
Isotherme par méthode B.E.T.			
m = 29,407 g, dégazé à 100° 14 h. sous vide.			
V _{ad} /g	P	P _o	P/P _o
(ml)	(mm Hg)		
0,116	141,5	773	0,183
0,119	160,3	773	0,207
0,129	196,6	773	0,254
0,144	259,1	773	0,335
0,162	326,3	773	0,442
0,187	409,7	773	0,530
0,221	520,9	773	0,673
0,274	613,3	773	0,793
0,283	614,0	762	0,806
0,420	696,0	762	0,913
0,726	728,8	762	0,956
Transformée linéaire			
V _{ad} /g	P/P _o	1 - P/P _o	$\frac{P/P_o}{V_{ad/g} [1 - P/P_o]}$
0,116	0,183	0,817	1,93
0,119	0,207	0,793	2,19
0,129	0,254	0,746	2,64
0,144	0,335	0,665	3,50

TABLERAU II

Aérosil R 972			
Isotherme par méthode B.E.T.			
m = 0,5463 g, dégazé à 100° 14 h. sous vide.			
$V_{ad/g}$ (ml)	P	P_o	P/P_o
	(mm Hg)		
30,53	998	786	0,127
34,65	160	786	0,204
38,51	212	781	0,271
Transformée linéaire			
$V_{ad/g}$	P/P_o	$1 - P/P_o$	$\frac{P/P_o}{V_{ad/g} [1 - P/P_o]}$
30,53	0,127	0,873	4,76
34,65	0,204	0,796	7,40
38,51	0,271	0,729	9,64

TABLEAU III

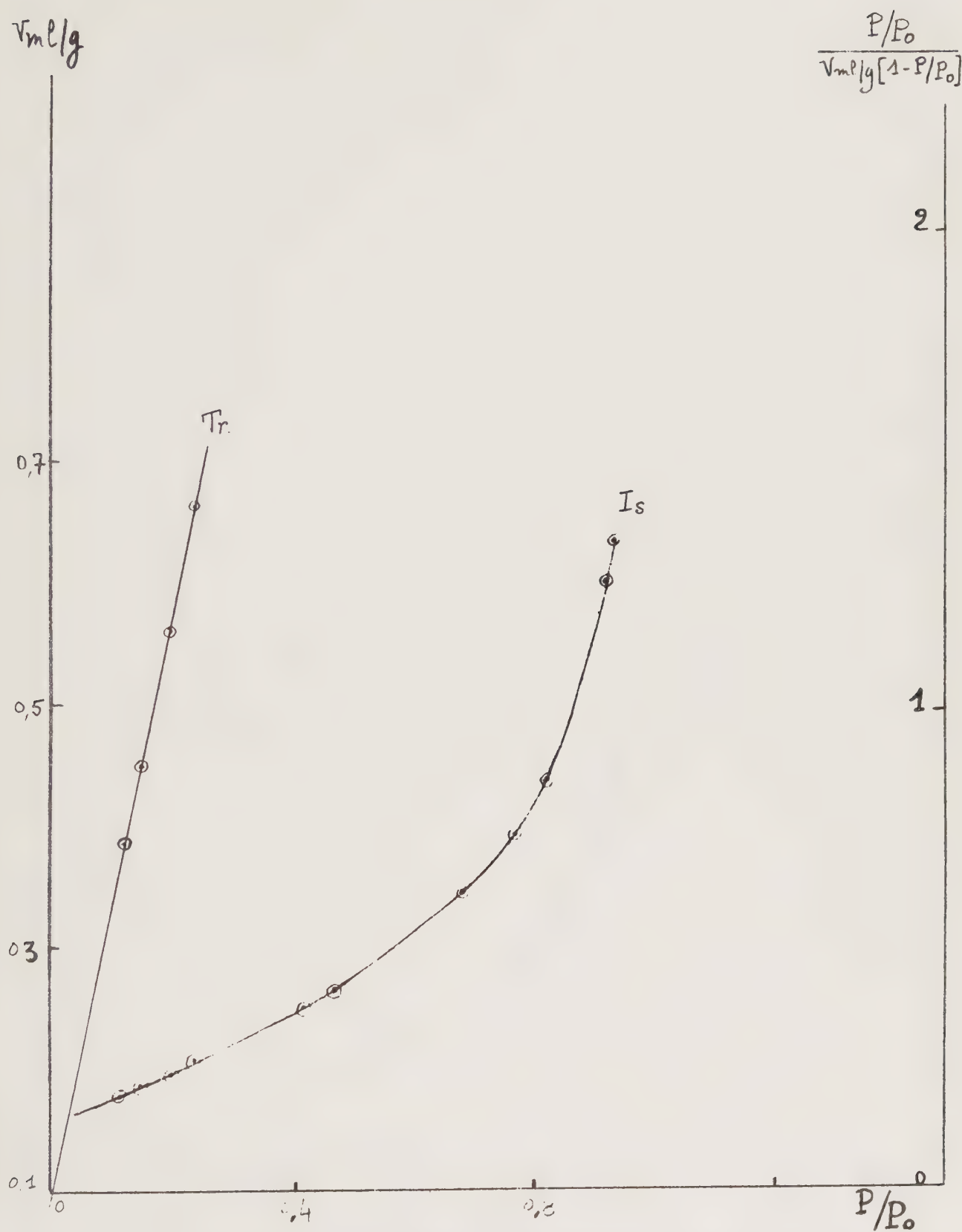


FIG. 11 - Poudre G₅. Isotherme d'adsorption d'azote (méthode B.E.T.) et transformée linéaire.

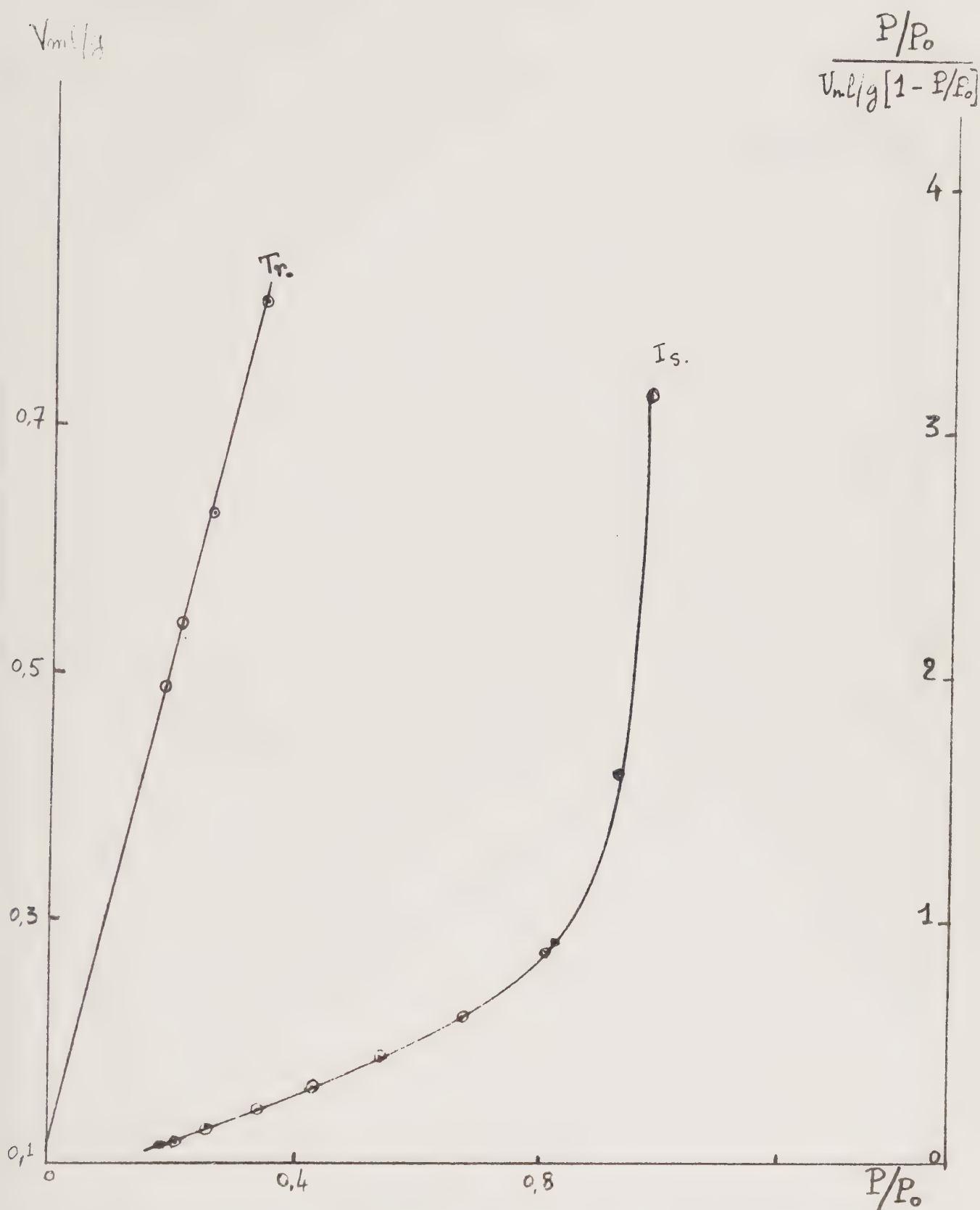


Fig. 12 - Poudre SG₅. Isotherme d'adsorption d'azote (méthode B.E.T.) et transformée linéaire.

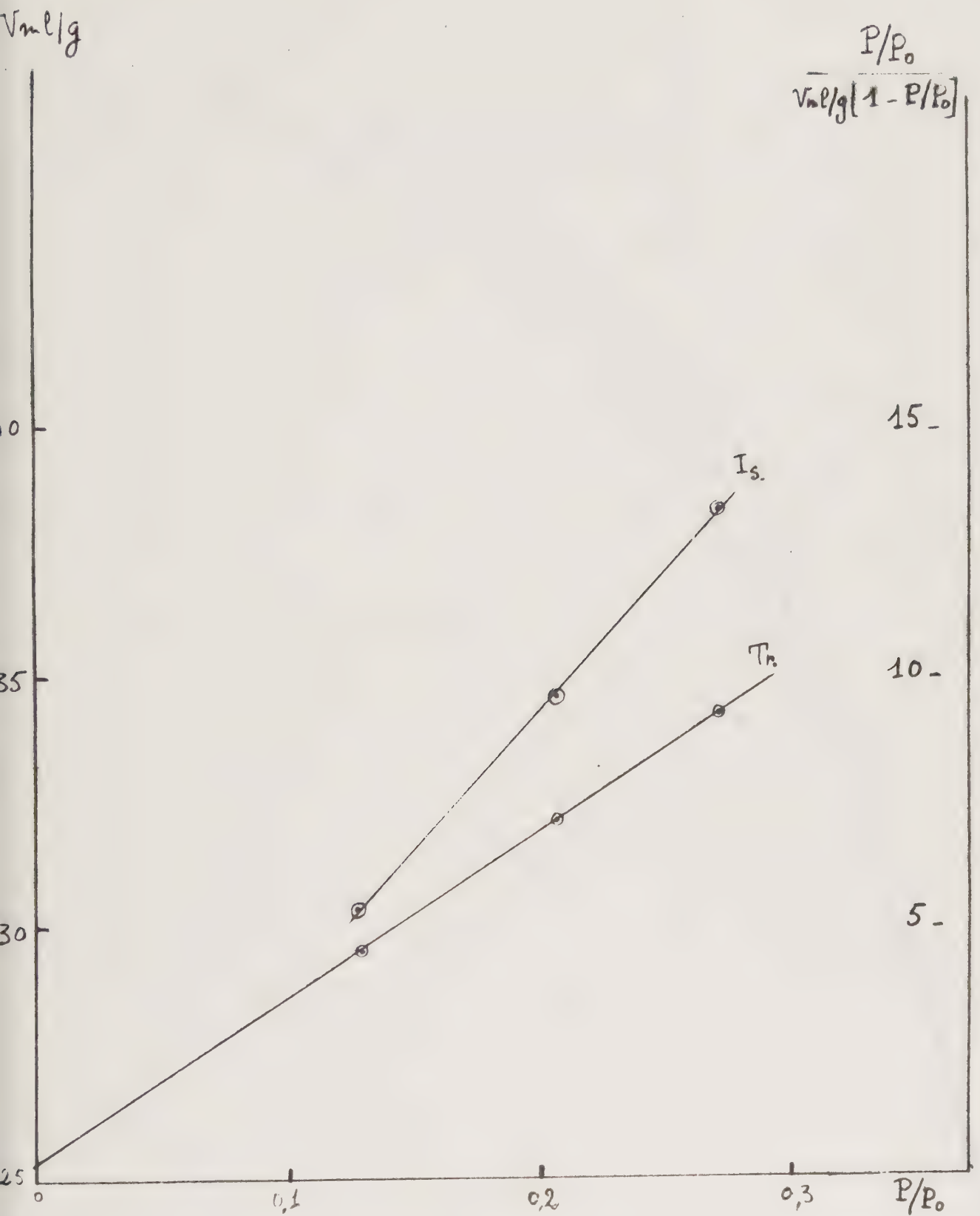
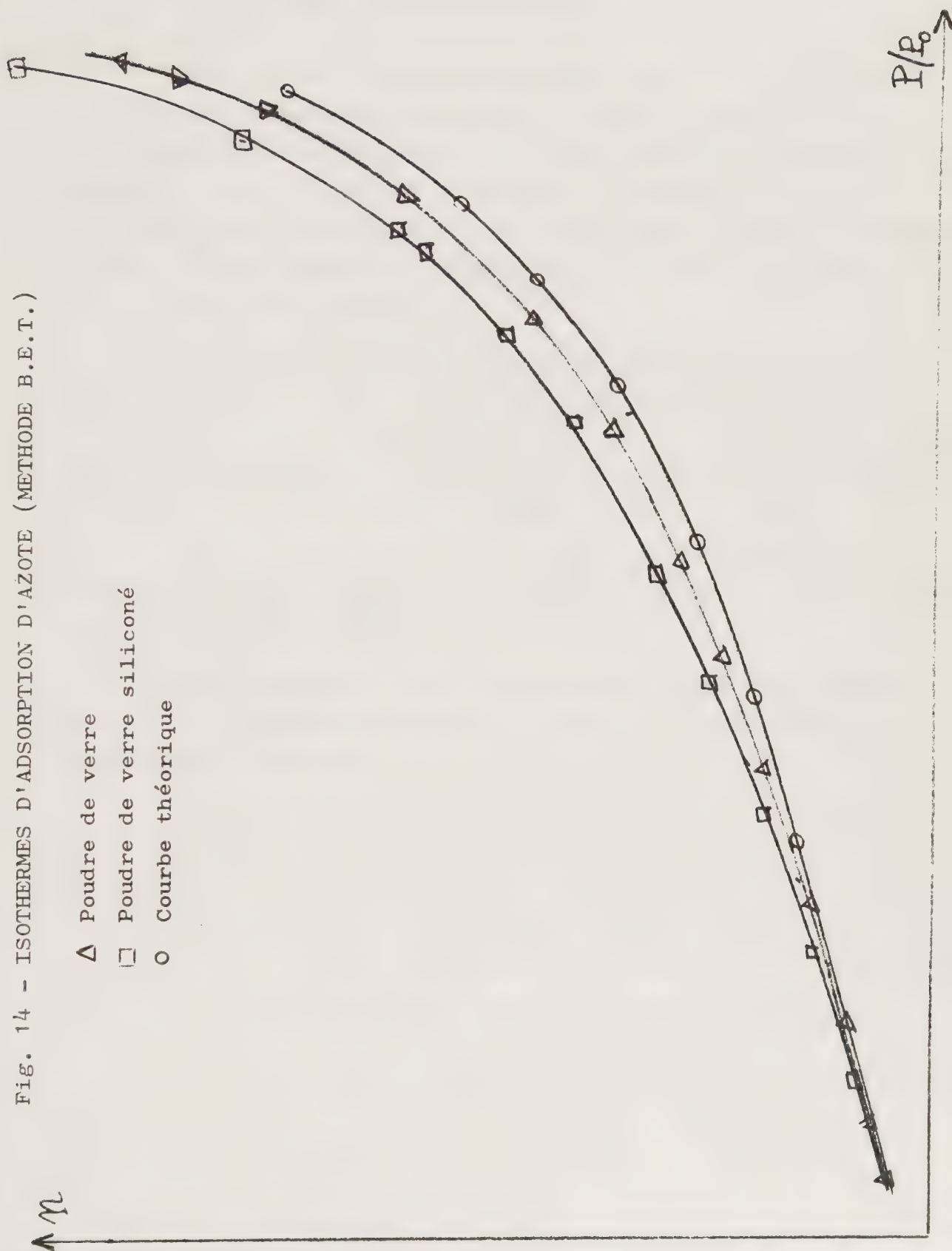


Fig. 13 - Aérosil R 972. Isotherme d'adsorption d'azote (méthode B.E.T.) et transformée linéaire.

Fig. 14 - ISOTHERMES D'ADSORPTION D'AZOTE (METHODE B.E.T.)

- Δ Poudre de verre
 $\square$ Poudre de verre silicisé
 $\circ$ Courbe théorique



B) Méthode chromatographique.

Nous avons précédemment décrit page 31 la technique utilisée pour appliquer la méthode d'injection continue en vue de l'analyse du front de zone. Le dépouillement des chromatogrammes se fait suivant le principe de découpage du front diffus en surfaces élémentaires. Les corrections de perte de charge se font en introduisant le facteur de correction j de James et Martin d'après la formule (2).

Nous avons seulement appliqué cette méthode aux deux poudres de verre, avant et après siliconage, afin de vérifier, par une autre voie, la différence importante constatée dans les surfaces spécifiques de ces deux poudres. Les résultats obtenus confirment ceux fournis par la méthode B.E.T. à l'azote.

Mais ces mesures ont été faites plus spécialement afin de déterminer les chaleurs d'adsorption ainsi qu'il en est question plus loin, chapitre IV.

Nous donnons, comme précédemment; dans les tableaux IV et V les valeurs ayant servi à tracer les isothermes et les transformées linéaires.

Dans cette méthode, les isothermes sont représentées par la quantité (2) exprimée en milligrammes d'adsorbat fixés sur 1 gramme d'échantillon, en fonction de P/p_0 . De même, pour la transformée linéaire, la valeur de la couche monomoléculaire m_0 qui recouvre 1 gramme d'adsorbant s'exprime en milligrammes.

La masse spécifique est donnée par la relation :

$$S = \frac{m_0}{P.M.} \cdot N \cdot \sigma_0$$

- Calcul de la surface de la poudre de verre G₅
par adsorption d'heptane : (figure 15 et tableau IV).

La transformée linéaire fournit les valeurs :

$$Y_0 = 0,8$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1,095}{0,2}$$

$$\text{d'où } \frac{1}{m_0} = 6,27$$

$$S = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 64 \cdot 10^{-20} \cdot 10^3}{100,2 \cdot 6,27} = 0,61 \text{ m}^2/\text{g}$$

- Calcul de la surface de la poudre de verre siliconée
SG₅ par adsorption d'heptane : (figure 16 et tableau V).

$$\text{Ici } Y_0 = 0,9$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1,62}{0,2}$$

$$\text{d'où } \frac{1}{m_0} = 9,0$$

$$S = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 64 \cdot 10^{-20} \cdot 10^3}{100,2 \cdot 9} = 0,43 \text{ m}^2/\text{g}$$

En faisant la moyenne des valeurs trouvées par la méthode B.E.T. à l'azote et la méthode chromatographique à l'heptane, nous obtenons les valeurs suivantes :

- Poudre de verre G₅ :

$$\bar{S} = \frac{0,65 + 0,61}{2} = 0,63 \text{ m}^2/\text{g}$$

- Poudre de verre siliconée SG₅ :

$$\bar{S} = \frac{0,39 + 0,43}{2} = 0,42 \text{ m}^2/\text{g}$$

Ce sont ces valeurs que nous adopterons pour la suite de nos calculs.

Foudre G ₅ Isotherme d'adsorption de n-heptane (par chromatographie)							
S_i (cm ²)	h_i (cm)	$(1) =$ $S_i \cdot \frac{\omega \cdot k}{u}$ $(\frac{\omega \cdot k}{u} = 24,7 \cdot 10^{-3})$	$(2) =$ $\frac{(1)}{3,192}$	P/P_o $= 0,034 h_i$	$1 - P/P_o$	$(2) [1 - P/P_o]$	$\frac{P/P_o}{(2) [1 - P/P_o]}$
4,85	0,99	0,120	0,0376	0,034	0,966	0,0363	0,93
8,69	2,23	0,215	0,0673	0,076	0,924	0,0622	1,22
11,83	3,46	0,292	0,0916	0,118	0,882	0,0817	1,44
17,25	5,94	0,427	0,1338	0,202	0,798	0,1066	1,89
21,67	8,41	0,536	0,1678	0,286	0,714	0,1196	2,38
23,44	9,55	0,579	0,1815	0,328	0,672	0,1218	2,68
23,75	9,90	0,587	0,1840	0,337	0,663	0,1215	2,76
$m = 3,192 \text{ g}$ Température de la colonne : 24° C							

TABLEAU IV

Poudre 5G ₅ Isotherme d'adsorption de n-heptane (par chromatographie)							
S_i (cm ²)	h_i (cm)	$(1) = S_i \cdot \frac{\omega \cdot k}{u}$ $(\frac{\omega \cdot k}{u} = 4,64 \cdot 10^{-3})$	$(2) = \frac{(1)}{4,599}$	$\frac{P}{P_o}$ $= 0,01505 h_i$	$1 - P/P_o$	$(2) \left[1 - \frac{P}{P_o} \right]$	$\frac{P}{P_o}$ $(2) \left[1 - \frac{P}{P_o} \right]$
24,46	1,24	0,114	0,0247	0,0185	0,981	0,0242	0,768
35,37	2,47	0,154	0,0357	0,0372	0,963	0,0344	1,08
44,74	3,71	0,208	0,0451	0,0559	0,944	0,0426	1,31
52,35	4,95	0,243	0,0528	0,0745	0,925	0,0488	1,52
51,14	6,19	0,284	0,0617	0,0931	0,907	0,0559	1,66
75,57	8,66	0,351	0,0763	0,130	0,869	0,0663	1,97
88,49	11,14	0,411	0,0893	0,168	0,832	0,0743	2,26
100,15	13,61	0,464	0,101	0,205	0,795	0,0803	2,55
110,62	16,09	0,513	0,112	0,242	0,758	0,0846	2,86
119,83	18,56	0,556	0,121	0,279	0,721	0,0872	3,20
126,71	21,04	0,588	0,128	0,317	0,683	0,0873	3,63
m = 4,599 g Température de la colonne : 24,7° C							

TABLEAU V

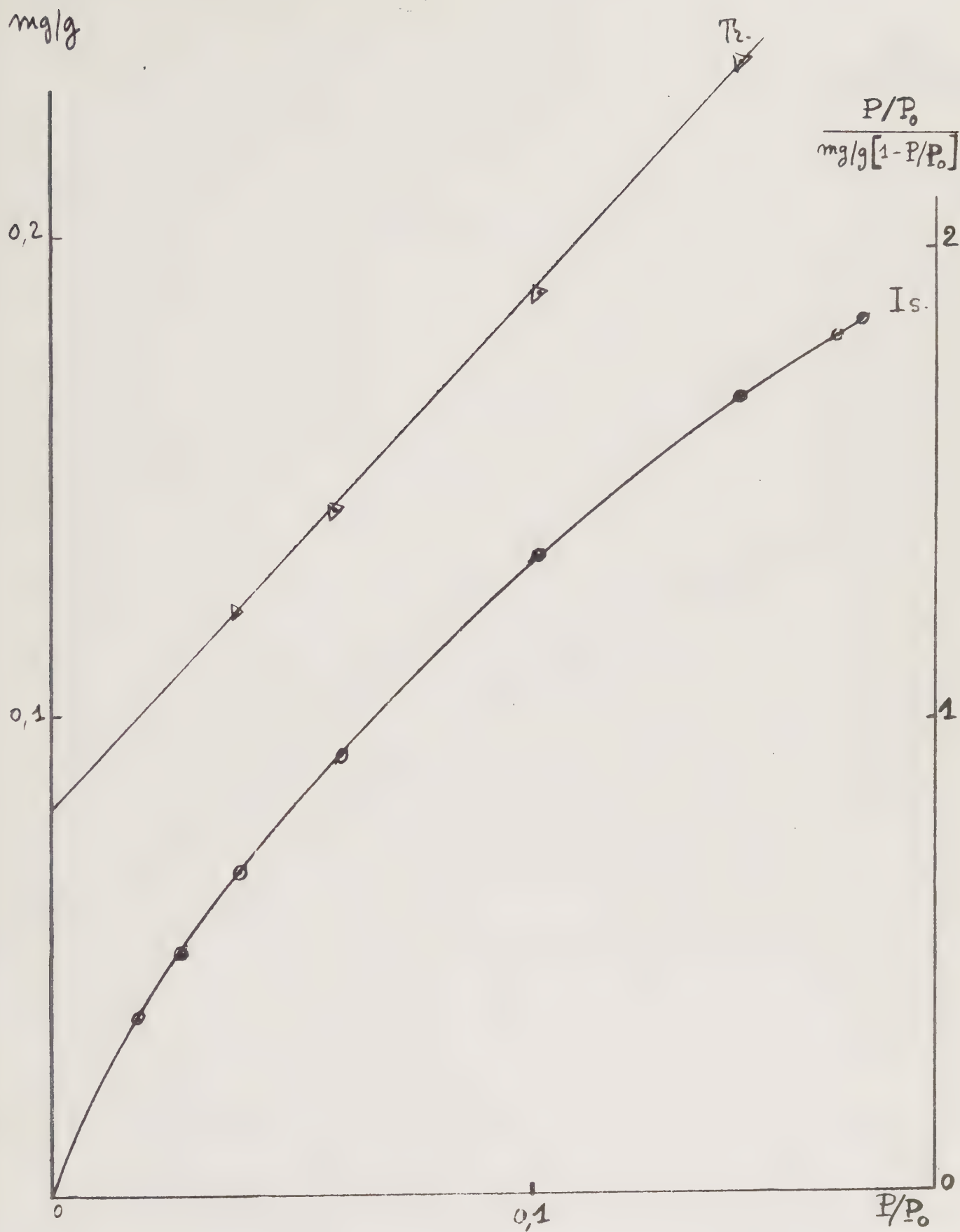


Fig. 15 - Poudre G_5 . Isotherme d'adsorption de n-heptane (par chromatographie) et transformée linéaire.

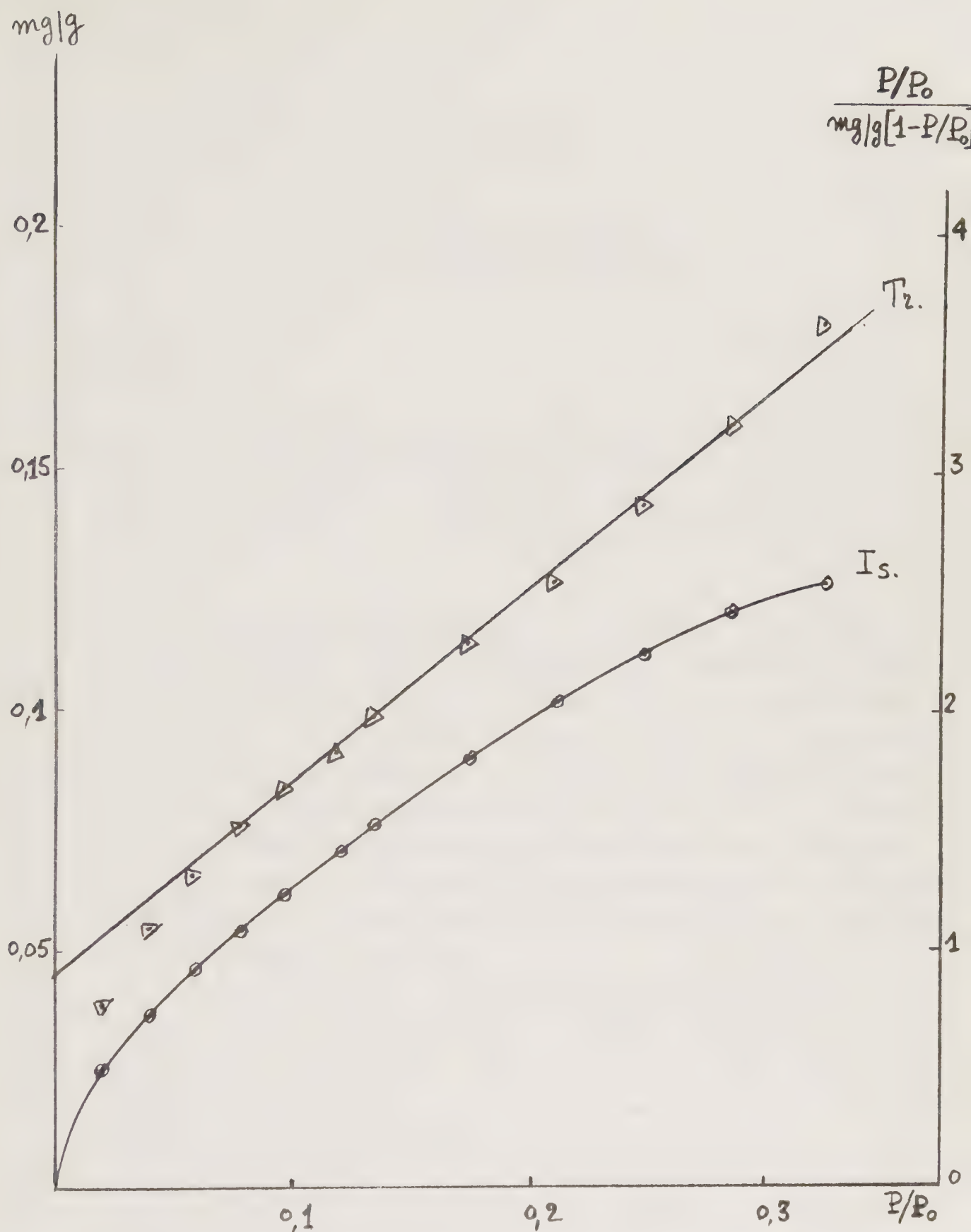


Fig. 16 - Poudre G_5 . Isotherme d'adsorption de n-heptane (par chromatographie) et transformée linéaire.

CHAPITRE IV

MESURE DES ENERGIES D'ADSORPTION

I. GENERALITES.

Les solides peuvent fixer, plus ou moins énergétiquement, sur leur surface les gaz et les vapeurs. Cette réaction globale d'adsorption est toujours exothermique et la mesure de la chaleur produite définit l'importance et la nature du phénomène.

L'adsorption peut être la conséquence d'une simple attraction physique entre les molécules de l'adsorbant et celles du corps adsorbé, mais elle est due parfois à des combinaisons chimiques et, dans ce cas, les énergies mises en jeu sont beaucoup plus élevées. Dans le cas de l'adsorption physique, on dit qu'il y a interactions moléculaires non spécifiques et l'individualité chimique des partenaires interagissants est conservée. Par contre, dans l'adsorption chimique (interactions spécifiques) cette individualité est perdue et il apparaît de nouvelles combinaisons chimiques de surface.

Les forces de liaison responsables de l'adsorption physique sont de même nature que les forces intermoléculaires de Van der Waals. Les énergies mises en jeu, de même ordre que les chaleurs de vaporisation, ne dépassent pas 10 à 15 kcal par mole de gaz adsorbé. Les isothermes appartiennent à des types bien définis. L'adsorption physique est réversible bien que des phénomènes de porosité, quand il en existe, empêchent parfois l'isotherme de désorption de coïncider avec l'isotherme d'adsorption. Les molécules adsorbées sont mobiles et peuvent recouvrir la

surface de plusieurs couches. Au contraire, dans le cas de l'adsorption chimique, les molécules adsorbées se fixent sur des sites en réalisant de véritables liaisons chimiques dont l'énergie de réaction est plus forte. La chimisorption est pratiquement irréversible, à moins de porter le système à une température plus élevée pour dissocier le composé formé, ou même le détruire entièrement.

L'adsorption chimique est complète lorsque la surface est recouverte d'une monocouche, d'où la forme particulière des isothermes propres à ce type d'adsorption (isotherme dite de Langmuir).

L'adsorption physique se produit d'autant mieux que la température est plus basse ; c'est le contraire pour l'adsorption chimique qui exige parfois que les molécules réagissantes soient activées avant de pouvoir se combiner.

Il est possible que les deux types d'adsorption interviennent simultanément, d'où l'intérêt de disposer de méthodes spécifiques pour les distinguer.

Du fait de l'hétérogénéité de la surface du solide, la chaleur d'adsorption varie avec la quantité de gaz adsorbé, donc avec le taux de recouvrement de la surface. Il est parfois intéressant de suivre cette variation en procédant à l'introduction de quantités minimales de gaz et en mesurant les très faibles quantités de chaleur mises en jeu.

- Définitions.

Chaleur différentielle.

Soit Q la quantité de chaleur apparue au cours de l'adsorption et n le nombre de moles d'adsorbat fixé ; si l'on fait croître n de dn , Q croît de dQ et la chaleur différentielle d'adsorption est définie à température constante par :

$$q_d = \left(\frac{dQ}{dn} \right)_T$$

Chaleur intégrale.

C'est la quantité de chaleur Q_i définie par la relation :

$$Q_i = \int_{n_1}^{n_2} q_d \, dn$$

pour une adsorption au cours de laquelle la quantité d'adsorbat fixé passe de n_1 à n_2 moles.

Chaleur isostérique.

Lorsque l'adsorption se produit d'une façon réversible, la chaleur d'adsorption peut être déterminée au moyen de l'équation de Clausius-Clapeyron à partir des isostères d'adsorption $P = f(T)$ pour une quantité constante d'adsorbat :

$$\frac{d \log P}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{q_{iso}}{R}$$

Pour appliquer cette équation en toute rigueur, le gaz doit être considéré comme parfait et la chaleur d'adsorption constante dans l'intervalle de température envisagé.

La chaleur différentielle d'adsorption, mesurée par méthode calorimétrique, diffère de la chaleur isostérique ainsi définie par la valeur du travail extérieur fourni par la phase gazeuse ($PV = RT$) :

$$q_d = q_{iso} - RT \text{ (par mole adsorbée)}$$

D'après Hückel (75), RT n'atteint pas une valeur supérieure à quelques pour cent de la chaleur q_d , c'est-à-dire de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure et, par suite, chaleurs isostériques et différentielle peuvent être confondues.

Les trois chaleurs d'adsorption ainsi définies sont celles qui interviennent le plus souvent dans les phénomènes

d'adsorption. On pourra trouver dans Chiche (76), Young et Crowell (77), Ross et Olivier (78) d'autres définitions se rapportant aux chaleurs d'adsorption ainsi que les rapports qui existent entre ces différentes expressions.

- Diverses méthodes de mesure des chaleurs d'adsorption.

Pour déterminer les chaleurs d'adsorption on peut s'adresser aux méthodes calorimétriques ou à l'interprétation des isothermes d'adsorption. Ces procédés sont d'ailleurs communs aux mesures de surface spécifique. On peut y ajouter la méthode chromatographique basée sur la mesure du temps de rétention.

La méthode calorimétrique fournit une détermination globale des adsorptions de nature chimique et physique et ne permet donc pas de faire de distinction entre ces deux formes d'énergie. Par contre, les méthodes basées sur l'interprétation des isothermes d'adsorption, ou sur la mesure du temps de rétention, déterminent seulement les chaleurs d'adsorption physique. La différence entre les résultats fournis par les deux méthodes permet de calculer dans certains cas la part qui revient à l'adsorption chimique.

1°/ Mesure par la calorimétrie d'adsorption.

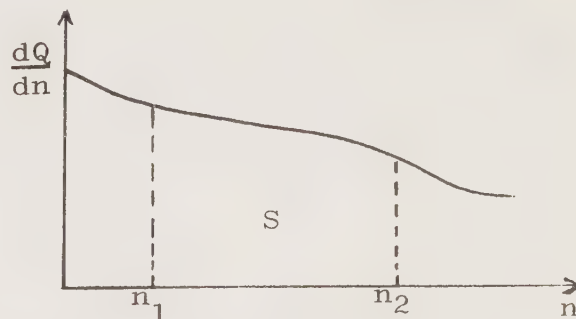
La calorimétrie est employée depuis longtemps pour la mesure des chaleurs d'adsorption. Favre fût le premier, en 1874, à utiliser, dans ce but, un calorimètre à mercure et depuis de nombreux types d'appareils et des techniques de plus en plus perfectionnées ont été adaptées à ces mesures (79 à 82). On peut citer, entre autres, une mise au point très intéressante sur l'utilisation de la calorimétrie pour la mesure des chaleurs d'adsorption publiée par R.A. Beebe en 1944 (83). Le même auteur définit, par la suite, de nouvelles techniques et fournit la

description d'un nouveau type de calorimètre (84). Morrison et Los décrivent un calorimètre adiabatique de haute précision mais d'utilisation très délicate (85). D'autres types de calorimètres sont également présentés dans les travaux des auteurs suivants : Pace, Sasmor et Heri (86) ; Greyson et Aston (87) ; Kiselev (88) ; Avgoul (89) ; Bond et Spencer (90). Parmi les appareils encore plus sensibles se placent les microcalorimètres de Reyerson et Brand (91) ainsi que le microcalorimètre de Tian-Calvet que nous décrivons un peu plus loin, page 67. Ce dernier type de calorimètre est un appareil d'une grande sensibilité et d'un emploi relativement simple (92). Il se prête particulièrement bien aux mesures d'adsorption.

En utilisant un procédé qui permette de mesurer les très petites quantités de gaz introduites au cours de l'adsorption dans la cellule du calorimètre, il est possible, en déterminant chaque fois la chaleur dégagée, d'atteindre les chaleurs différentielles d'adsorption. Ces chaleurs s'expriment généralement en calories ou joules par mole. On peut en même temps tracer l'isotherme d'adsorption point par point.

A partir de la courbe $\frac{dQ}{dn} = f(n)$, il est facile de calculer la chaleur intégrale Q_i qui est alors égale à la valeur moyenne de la chaleur différentielle dans l'intervalle considéré et s'exprime avec la même unité :

$$Q_i / \text{mole} = \frac{S}{(n_2 - n_1)}$$



Au cours de notre travail nous avons cherché seulement à déterminer les chaleurs intégrales pour un taux de couverture au moins égal à 1 (voir page 98).

2°/ Mesure à partir des isothermes d'adsorption.

Si l'on admet, en ce qui concerne l'adsorption physique, que les phénomènes d'adsorption et de désorption sont réversibles et correspondent à un équilibre, on peut leur appliquer la formule de Clapeyron.

En supposant que, pour de faibles variations de pression et de température, le terme ΔH_s peut être considéré comme constant et en représentant $\log P$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour une quantité a de gaz adsorbé, on obtient une droite dont la pente est proportionnelle à la chaleur isostérique, ce qui donne :

$$\Delta H_s = \frac{- 2,3 R \log \frac{P_1}{P_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

(On se reporte à plusieurs isothermes tracées à des températures différentes pour construire la courbe $\log P = f\left(\frac{1}{T}\right)_a$.)

Les isothermes d'adsorption peuvent être tracées point par point par méthode volumétrique mais la chromatographie en phase gazeuse apporte une méthode expérimentale parfois beaucoup plus rapide. Il suffit de tracer un chromatogramme et de le dépouiller suivant la technique précédemment exposée (voir page 31).

3°/ Méthode fondée sur la mesure du temps de rétention (93, 94).

Cette méthode utilise encore la technique de la chromatographie en phase gazeuse et permet la détermination des enthalpies d'adsorption dans certains cas bien définis.

Principe - On démontre que, dans le domaine linéaire de l'isotherme, le volume de rétention spécifique V_g^0 est relié à l'enthalpie isostérique d'adsorption ΔH_s par la relation suivante :

$$\ln V_g^0 = \frac{-\Delta H_s}{RT} + C$$

En groupant dans une constante C_1 les paramètres constants pour une colonne donnée et en passant aux temps de rétention, on obtient :

$$\ln j (L_R - L_R^0) = \frac{-\Delta H_s}{RT} + C_1$$

où j est le facteur de correction de perte de charge de James et Martin, L_R la distance de rétention de l'adsorbat considéré sur le chromatogramme et L_R^0 la distance de rétention d'une substance non adsorbée (correspondant au volume mort).

Si, pour un domaine de température pas très étendu, on trace la courbe $\log j (L_R - L_R^0)$ en fonction de $\frac{1}{T}$, on obtient une droite dont la pente est proportionnelle à ΔH_s ,

$$\text{soit : } \Delta H_s = \frac{-2,3 R \Delta \log j (L_R - L_R^0)}{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)_a}$$

Cette méthode ne s'applique en fait que pour des taux de couverture suffisamment faibles pour se trouver dans la partie linéaire de l'isotherme. Il faut opérer en injectant des quantités telles que l'on n'ait pas de variation du temps de rétention avec la quantité injectée ou bien déterminer le temps de rétention extrapolé à quantité injectée nulle.

Cette méthode est plus rapide que les précédentes, mais nous n'avons pu l'appliquer car elle nécessite un appareillage de détection que nous ne possédions pas à l'époque où ce travail a été fait.

Nous avons donc utilisé :

1°/ La méthode par calorimétrie qui détermine globalement les enthalpies d'adsorption physique et chimique.

2°/ La méthode des isothermes, tracées à partir des chromatogrammes, pour la détermination des enthalpies d'adsorption physique seulement.

Les différences observées entre les résultats fournis par ces deux méthodes permettent d'apprécier l'importance de l'adsorption chimique qui peut intervenir.

Nous présentons dans les pages suivantes :

1°/ Un paragraphe consacré au principe et à la description du microcalorimètre de Tian et Calvet qui nous a servi pour la détermination des enthalpies d'adsorption par calorimétrie. Faisant suite à cette description plutôt théorique, nous exposons, dans une partie expérimentale, les techniques utilisées et les résultats obtenus par cette méthode.

2°/ Un paragraphe consacré à la détermination des enthalpies d'adsorption physique à partir des isothermes déduites des chromatogrammes réalisés par chromatographie en phase gazeuse. Nous ne faisons que donner les résultats obtenus, car le principe et les techniques utilisées ont été présentés dans le chapitre relatif à la détermination des surfaces spécifiques par chromatographie, page 27.

II. MESURE DES ENERGIES D'ADSORPTION PAR CALORIMETRIE.

A. DESCRIPTION ET THEORIE DU MICROCALORIMETRE TIAN-CALVET.

C'est à l'Institut de Microcalorimétrie et de Thermogénèse du C.N.R.S. à Marseille que nous avons réalisé la première partie de ce travail en vue de déterminer un certain nombre de chaleurs d'adsorption par calorimétrie. Le regretté Professeur Calvet, Directeur à cette époque de l'I.M.T. nous permit de réaliser cette expérimentation en nous aidant de ses conseils avec une bienveillance inoubliable.

a) Généralités.

L'appareillage que nous avons utilisé pour la mesure des chaleurs d'adsorption comporte un microcalorimètre différentiel et à compensation TIAN-CALVET, ainsi qu'un enregistreur qui permet de tracer, en fonction du temps, les thermogrammes représentant les flux de chaleur produits au cours des expériences, d'où, par intégration, on détermine les quantités de chaleur correspondantes.

Un calorimètre est essentiellement constitué par un récipient dans lequel on produit les phénomènes thermiques à mesurer. Ces derniers tendent à faire varier la température du calorimètre produisant ainsi des échanges avec l'extérieur ; ceux-ci ont lieu entre la surface du récipient calorimétrique que nous appellerons enceinte interne, et celle de la cavité dans laquelle il est logé, que nous désignerons par enceinte externe.

Le flux de chaleur Φ qui s'établit entre les deux enceintes est d'autant plus important que leur différence de température θ est plus grande et que la conductibilité calorifique p du milieu qui les sépare est plus élevée.

Pour un régime permanent des températures on a : $\Phi = p \theta$.

Cet échange de chaleur est réduit au minimum dans les calorimètres adiabatiques où la mesure de Φ se ramène à celle de la variation de température de l'enceinte interne. L'inconvénient de ces appareils est leur inertie relativement grande.

Dans le cas des calorimètres isothermes où p est très grand, la chaleur ne s'accumule plus dans le calorimètre et s'échappe vers l'extérieur ; la différence de température θ reste constamment très faible et sa mesure devient trop difficile et imprécise. Il faut remplacer le thermomètre par un système capable de mesurer une grandeur proportionnelle au flux Φ de chaleur perdu. Le type de ce genre de calorimètre est le calorimètre à glace de Bunsen et celui à écoulement d'eau de Junkers. Malheureusement ces appareils sont très délicats à utiliser et leur inertie est encore très grande, ce qui ne permet pas de les utiliser pour des mesures balistiques.

Le microcalorimètre de Tian et Calvet n'entre dans aucune des deux catégories précédentes. Ce n'est pas un appareil adiabatique, car malgré l'isolement de ses enceintes externes, les calories produites sont éliminées de la cellule calorimétrique et dispersées au fur et à mesure de leur production dans un gros bloc métallique. Bien que la température de la cellule ne varie que très peu, ce microcalorimètre n'est pas strictement isothermique : de légères variations de température existent et sont mêmes indispensables, servant de base à la mesure.

b) Description du microcalorimètre différentiel et à compensation Tian-Calvet.

Cet appareil a été décrit en détail et d'un point de vue théorique par E. Calvet et H. Prat dans leur traité de microcalorimétrie (92 et 95). F.D. Rossini et H.A. Skinner en ont fait une étude très détaillée (96). G. Lavelle en a donné une théorie générale mathématique (97).

Le type d'appareil qui a servi de base à la réalisation de ce microcalorimètre est un microcalorimètre à compensation par effet Peltier, que A. Tian construisit en 1925 à la Faculté des Sciences de Marseille. A. Tian installa cet appareil dans une profonde cave où régnait une température particulièrement stable (98). Ce microcalorimètre était constitué d'un élément unique. E. Calvet perfectionna la construction de ce type d'appareil en le dotant, en particulier, d'une thermorégulation très sensible au niveau de l'enceinte externe, ce qui permit de travailler dans des locaux où la température n'était pas rigoureusement stable. Mais c'est en réunissant en opposition deux éléments identiques (montage différentiel) que E. Calvet (99) réussit à éliminer au maximum l'influence de variations accidentelles de température sur la stabilité de l'appareil.

La figure 17 représente de façon schématique le microcalorimètre Tian-Calvet. La plus grande partie de la chaleur dégagée en A est dispersée, aussitôt produite, dans le bloc B en traversant la série des thermocouples disposés entre les deux enceintes, ce qui permet de mesurer le flux de chaleur. Cependant, lorsque la chaleur dégagée est importante et risque de perturber l'équilibre thermique de l'ensemble, un courant I de valeur connue peut servir à compenser par effet Peltier une partie de la chaleur produite dans la cellule interne.

Si la compensation est totale, l'appareil peut être utilisé suivant une méthode rigoureuse de zéro. Il est alors parfaitement isotherme.

Pour les expériences que nous avons effectuées, il n'a pas été nécessaire de produire de compensation ; nous avons procédé par enregistrement direct.

Ce microcalorimètre se présente sous la forme d'un cylindre d'assez grandes dimensions (environ 1 mètre de haut, 0,60 m de diamètre).

Il peut être constitué par l'association d'une ou de deux paires d'éléments microcalorimétriques. Les appareils de très grande sensibilité (σ inférieure à $1 \mu \text{ W mm}^{-1}$) n'ont qu'une paire d'éléments, les autres (σ voisin de 2 à $3 \mu \text{ W mm}^{-1}$) en ont généralement deux paires. Il est indispensable de choisir les deux éléments de chaque paire aussi identiques que possible.

Chaque élément comprend :

1°/ Au centre, "l'enceinte interne", douille en argent de faible épaisseur fermée à l'extrémité inférieure. C'est dans cette douille, qui est solidaire du calorimètre, que l'on introduit à frottement doux le récipient en verre ou en métal très mince où se produit le phénomène à étudier.

2°/ Tout autour de cette douille, isolée par du mica de 1/100 de mm d'épaisseur, viennent s'appuyer les soudures internes des thermocouples répartis très régulièrement en deux ensembles. Le premier ensemble constitue une pile thermoélectrique qui servira aux mesures et qui est reliée à un galvanomètre (trois sensibilités sont prévues suivant le montage des thermocouples) ; le deuxième peut servir à la production de l'effet compensateur Peltier.

3°/ Une autre douille en aluminium constitue l'enceinte externe, en contact avec les soudures externes des thermocouples.

Les thermocouples dont la répartition est très régulière transforment toute perturbation thermique quelqu'en soit sa distribution à l'intérieur de la cellule laboratoire en une force électromotrice proportionnelle au flux de chaleur produit par le phénomène à mesurer. Dans le microcalorimètre de Tian-Calvet, ces éléments sont groupés deux à deux en opposition. Un des éléments sert uniquement de témoin. C'est dans l'autre élément dit "laboratoire" qu'est produit l'effet thermique à étudier.

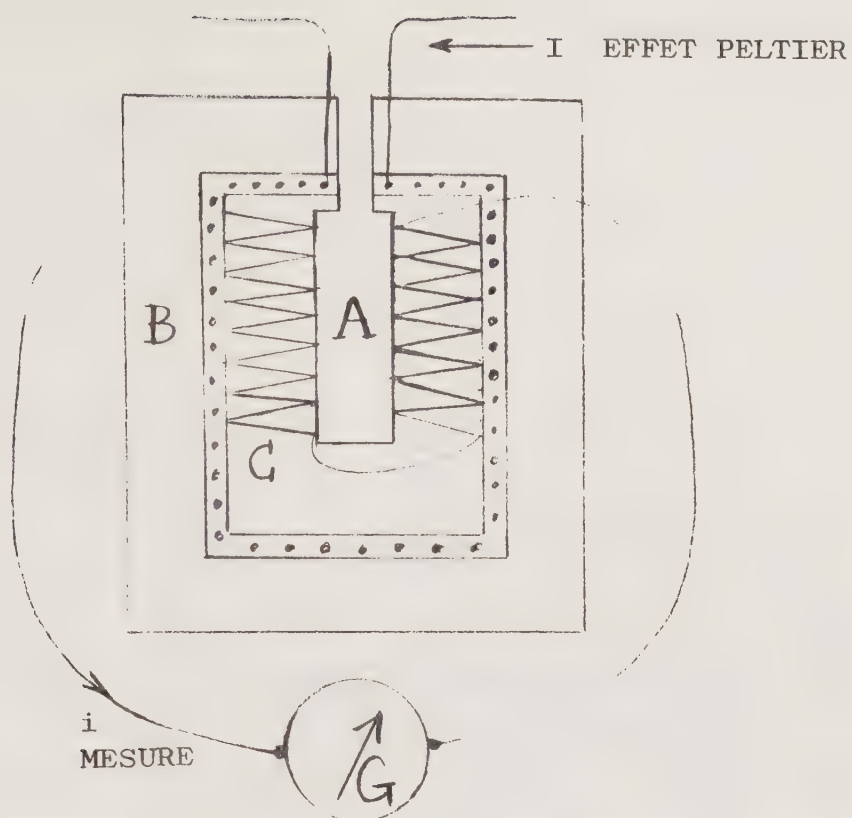


Fig. 17 - MICROCALORIMETRE TIAN-CALVET
(Schéma de principe)

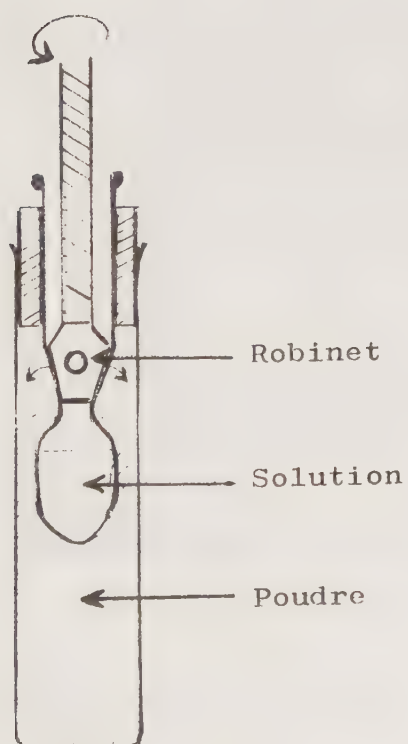


Fig. 18 - CELLULE POUR ADSORPTION

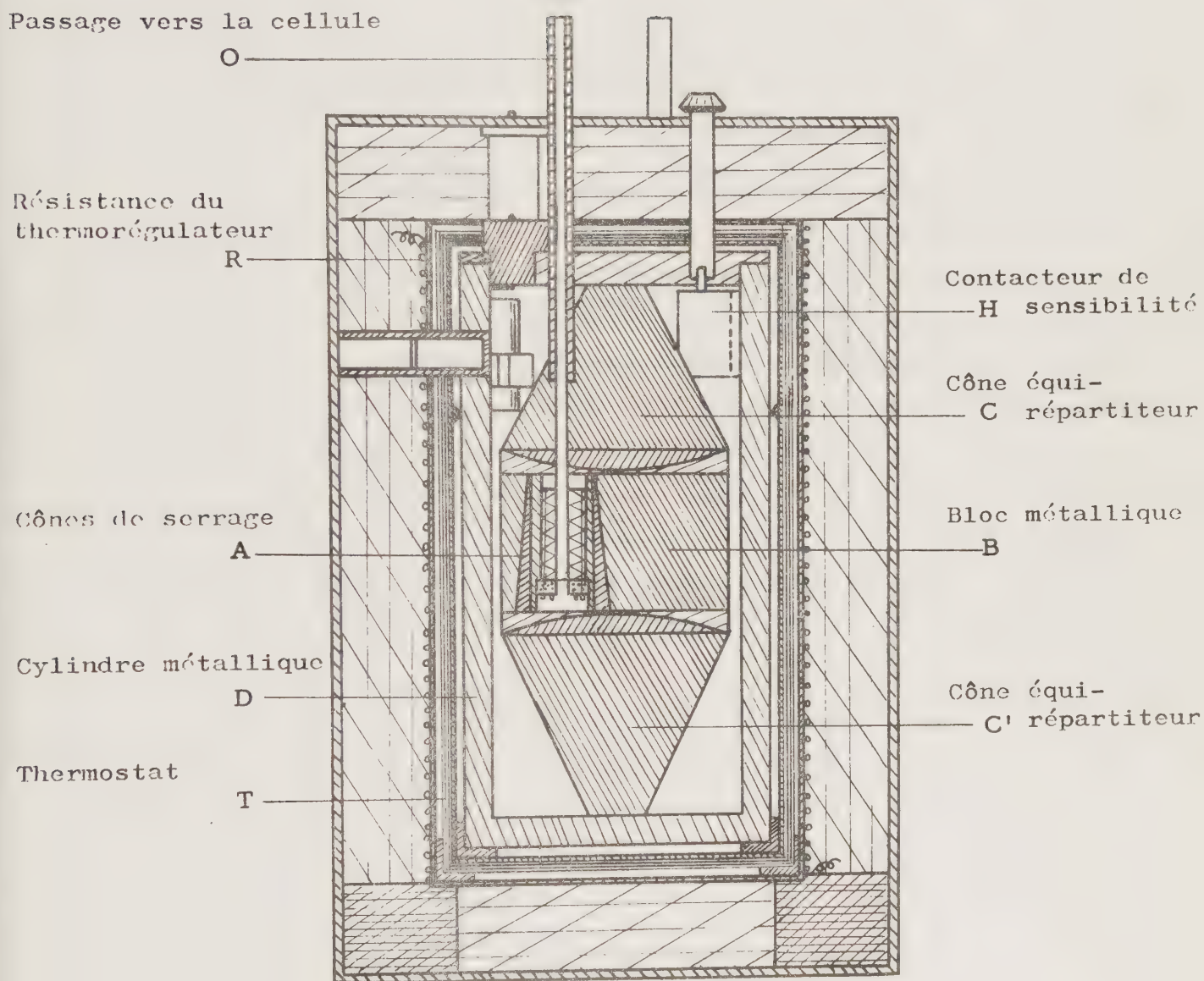


Fig. 19 - COUPE VERTICALE D'UN MICROCALORIMETRE TIAN-CALVET.

Ces éléments calorimétriques (figure 19) sont logés dans des alvéoles tronconiques A, pratiquées dans un bloc métallique en aluminium B. Ils sont disposés symétriquement par rapport à un plan diamétral. Ce bloc est placé entre les bases de deux cônes C et C', de même métal, dont les sommets tronqués sont appliqués au centre des bases d'un cylindre métallique D, de forte épaisseur, entourant le bloc. Ce dernier cylindre est lui-même situé dans un thermostat à enceintes multiples aussi efficaces que possible.

Le but d'un tel dispositif est de transformer les perturbations thermiques latérales, qui ne sont pas dirigées dans le plan de symétrie des deux éléments jumelés et auxquelles ces derniers sont sensibles, en perturbations verticales réparties entre les deux éléments. Une perturbation latérale est, d'abord, largement étalée par les enceintes multiples, diffusée dans le cylindre à paroi épaisse et conduite par les pointes des cônes métalliques, de façon symétrique, vers les éléments jumelés. Les piles de thermocouples des deux éléments calorimétriques étant montées en opposition, ces perturbations thermiques, réparties entre les deux éléments, n'influent pas sur le galvanomètre.

Les microcalorimètres courants ont leurs piles équipées de thermocouples Chromel-Constantan. En 1965, Calvet et Guillaud (100) ont mis au point des piles dont les thermocouples étaient constitués par des semi-conducteurs de facteur de mérite élevé. La sensibilité du microcalorimètre décrit par les auteurs est environ six fois supérieure à celle du même appareil monté avec les thermocouples ordinaires.

c) Théorie élémentaire de l'appareil.

Dans le cas de phénomènes qui ne mettent en jeu que de lentes variations de température, on peut, avec une bonne approximation, utiliser la théorie simplifiée que A.Tian avait appli-

quée à son microcalorimètre à un seul élément (101). Dans le cas général, il suffit d'apporter certaines corrections aux courbes directement enregistrées pour les rendre aptes à être traitées avec une bonne précision par la simple équation de Tian.

Equation de A. Tian :

Elle est relative au cas idéal où tous les points de l'enceinte interne et de son contenu sont à chaque instant à une même température variable au cours du temps. Cela revient à supposer que le contenu de l'enceinte interne a une conductibilité thermique infinie. Appelons W la puissance calorifique développée dans la cellule de cet élément à l'instant t . Cette puissance calorifique est en partie perdue sous forme d'un flux de chaleur Φ qui sort de la cellule ; celui-ci est proportionnel à la différence des températures $\theta = \theta_i - \theta_e$ entre les deux enceintes interne et externe.

$$\text{Soit : } \Phi = p(\theta_i - \theta_e) = p\theta \quad (1)$$

L'autre portion de la puissance calorifique W sert à élever la température de l'enceinte interne de $d\theta = d\theta_i$ (en supposant constante la température θ_e de l'enceinte externe). En désignant par μ la capacité calorifique du contenu de l'enceinte interne, la puissance ainsi dépensée est égale à $\mu \frac{d\theta}{dt}$.

On a donc finalement :

$$W = p\theta + \mu \frac{d\theta}{dt} \quad (2)$$

Le galvanomètre placé dans le circuit de la pile thermoélectrique détectrice donne des déviations Δ enregistrées proportionnelles à θ soit :

$$\Delta = g\theta \quad (3)$$

Cela suppose que l'inertie mécanique de l'équipage mobile du galvanomètre est négligeable et qu'il en est de même de la self-

induction du circuit. En tenant compte de (3) l'équation (2) devient :

$$W = \frac{P}{g} \Delta + \frac{\mu}{g} \frac{d\Delta}{dt} \quad (4)$$

(Δ s'exprime généralement en millimètres ; W en watts ou en calories par heure).

L'hypothèse de l'uniformité thermique de l'enceinte interne et de son contenu est évidemment approchée, car lorsqu'un flux de chaleur les traverse, il existe, en chaque point, un gradient de température, d'après la loi de conduction de la chaleur de Fourier. Il y a donc en réalité une hétérogénéité de température dans l'enceinte interne lorsqu'elle contient une source de chaleur. C'est le déséquilibre thermique interne. Toutefois, dans le cas de phénomènes lents, il est possible de ne pas en tenir compte, à condition de donner à μ , dans l'équation de Tian, une valeur supérieure à la capacité calorifique réelle de l'enceinte et de son contenu. Dans ces conditions, l'équation de Tian est applicable sous forme intégrale. La quantité de chaleur $Q_t^{t'}$ produite entre deux instants t et t' est :

$$Q_t^{t'} = \int_t^{t'} W dt = \int_t^{t'} \frac{P}{g} \Delta dt + \int_t^{t'} \frac{\mu}{g} d\Delta \quad (5)$$

Dans l'expression (5) $\int_t^{t'} \Delta dt$ représente l'aire A comprise entre la courbe enregistrée et l'axe des temps pour les instants t et t' . Elle est la somme algébrique des portions situées de part et d'autre de l'axe des temps. Le terme $\int_t^{t'} d\Delta$ représente la différence $\Delta' - \Delta$ des déviations galvanométriques entre les instants t et t' , (5) peut donc s'écrire :

$$Q_t^{t'} = \frac{P}{g} A + \frac{\mu}{g} (\Delta' - \Delta) \quad (6)$$

C'est le second terme $\frac{\mu}{g} (\Delta' - \Delta)$, relatif à la correction de capacité calorifique, qui est le plus difficile à déterminer. Mais il est facile de le rendre nul en ramenant la déviation du galvanomètre à l'instant t' à son point de départ à l'instant t de façon que $\Delta' - \Delta = 0$,

donc
$$Q_t^{t'} = \frac{p}{g} A .$$

Ces conditions étant toujours réalisées au cours des mesures d'énergie d'adsorption que nous avons faites, l'évaluation de ces énergies se ramène donc à la mesure de l'aire A des courbes enregistrées. En effet, nous n'avons pas eu à faire de compensation par effet Peltier à cause de la très faible valeur des énergies mesurées. Dans le cas où il eut été nécessaire d'appliquer une telle compensation, l'équation (6) généralisée serait devenue :

$$Q_t^{t'} = C + \frac{p}{g} A + \frac{\mu}{g} (\Delta' - \Delta)$$

C étant la chaleur de compensation produite par effet Peltier.

d) Enregistrement des thermogrammes.

1) Galvanomètre.

Le galvanomètre se trouve à l'extérieur du calorimètre ; il est placé sous un globe métallique à double paroi isolante percée d'une fenêtre en verre épais pour le passage du faisceau lumineux. La liaison avec le calorimètre se fait par des fils rigides passant dans une gaine calorifugée. Il est nécessaire qu'il n'y ait aucune soudure le long des fils.

Le galvanomètre employé pour les deux modèles de calorimètre qui nous ont servi est un appareil SEFRAM type G 10 dont

la sensibilité est de $2,8 \cdot 10^{-9}$ Amp. mm⁻¹. Nous avons toujours utilisé la sensibilité maximum de chaque calorimètre.

2) Suiveur de spot.

Les déviations du galvanomètre sont suivies et enregistrées par un suiveur de spot Photodyne de la Société SEFRAM. Le déroulement du papier millimétré a été fixé pour toutes les expériences à la vitesse de 10 mm/heure.

e) Installation d'un microcalorimètre.

Pour effectuer des mesures microcalorimétriques de précision, il est indispensable d'opérer dans une salle convenablement conditionnée au point de vue température et humidité. Il faut que la température et le degré hygrométrique varient très peu lorsqu'une porte s'ouvre, ou qu'une personne entre dans la salle. La température de la salle doit être légèrement inférieure, de 1° environ, à celle fixée à l'intérieur du microcalorimètre.

Il est également nécessaire de supprimer toute cause de vibrations.

f) Etalonnages et sensibilité.

Les étalonnages ont pour but de déterminer les constantes du calorimètre. Ces constantes sont celles qui figurent dans l'équation fondamentale de Tian (4)

$$W = \frac{P}{g} \Delta + \frac{\mu}{g} \frac{d\Delta}{dt}$$

1) Mesure de $\frac{P}{g}$ (étalonnage en déviation).

Quand le régime permanent est établi, c'est-à-dire lorsque $\frac{d\Delta}{dt} = 0$, on observe une déviation Δ du spot qui devient

constante. L'équation précédente se réduit alors à

$$W = \frac{P}{g} \Delta \quad \text{d'où} \quad \frac{P}{g} = \frac{W}{\Delta} .$$

Le coefficient $\frac{P}{g}$ représente la principale constante de l'appareil. Sa connaissance est suffisante lorsqu'on n'emploie pas l'effet Peltier et qu'on ne tient pas compte de la correction de capacité calorifique. Ce coefficient représente la puissance calorifique qu'il faut produire d'une manière continue pour maintenir une déviation de 1 mm.

Pour effectuer la mesure de $\frac{P}{g}$ on produit donc, sans effet compensateur, une puissance calorifique constante. On mesure alors sur le thermogramme la déviation Δ (fig. 21). Nous avons utilisé l'effet Joule. On peut encore produire cette puissance calorifique avec une aiguille de radium ou de plutonium.

L'effet Joule fournit très commodément cette puissance parce qu'il est réglable. Il présente, cependant, quelques inconvénients : les fils de connexion qui relient la résistance chauffante, placée dans la cellule, à la portion du circuit située à l'extérieur du calorimètre, constituent une voie de fuite thermique non négligeable fonction du gradient de température entre la cellule et l'extérieur. Pour éviter autant que possible ces causes d'erreur, il faut réaliser une bonne conduction thermique au sein de l'élément microcalorimétrique et réduire au maximum les fuites vers l'extérieur. On y parvient :

1°/ En immergeant la résistance étalon dans de l'huile de vaseline remplissant la cellule en verre fin qui entre à frottement doux dans la douille en argent constituant l'enceinte interne.

2°/ En utilisant des fils de sortie très fins dans leur

passage à travers le bouchon qui ferme la cellule en verre ; ils sont ensuite soudés à un fil de plus gros diamètre.

La puissance dépensée à l'intérieur de la cellule a pour valeur

$$W = \frac{V^2}{R} .$$

Il faut donc mesurer très exactement V et R . Nous avons effectué la mesure de V aux bornes de la résistance R , à l'aide d'un microampèremètre monté en voltmètre (fig. 20). Un étalonnage préalable par méthode d'opposition avait permis de tracer une courbe $V = f(D)$.

La mesure de R se fait avec un pont de Wheastone.

Nous avons fait trois mesures en donnant à V des valeurs différentes.

2) Mesure de $\frac{\mu}{g}$.

Considérons la portion E F G de la courbe après suppression de l'effet thermique dans la cellule du calorimètre. L'équation intégrée de Tian (6) devient nulle :

$$Q = \frac{P}{g} A = \frac{\mu}{g} \Delta = 0$$

$$\text{d'où} : \frac{\mu}{g} = \frac{P}{g} \frac{A}{\Delta}$$

$\frac{P}{g}$ étant déjà connu, la mesure de A et Δ permet de calculer $\frac{\mu}{g}$.

Remarque : A dépend de la vitesse de déroulement du papier, il faut donc en tenir compte dans ce calcul.

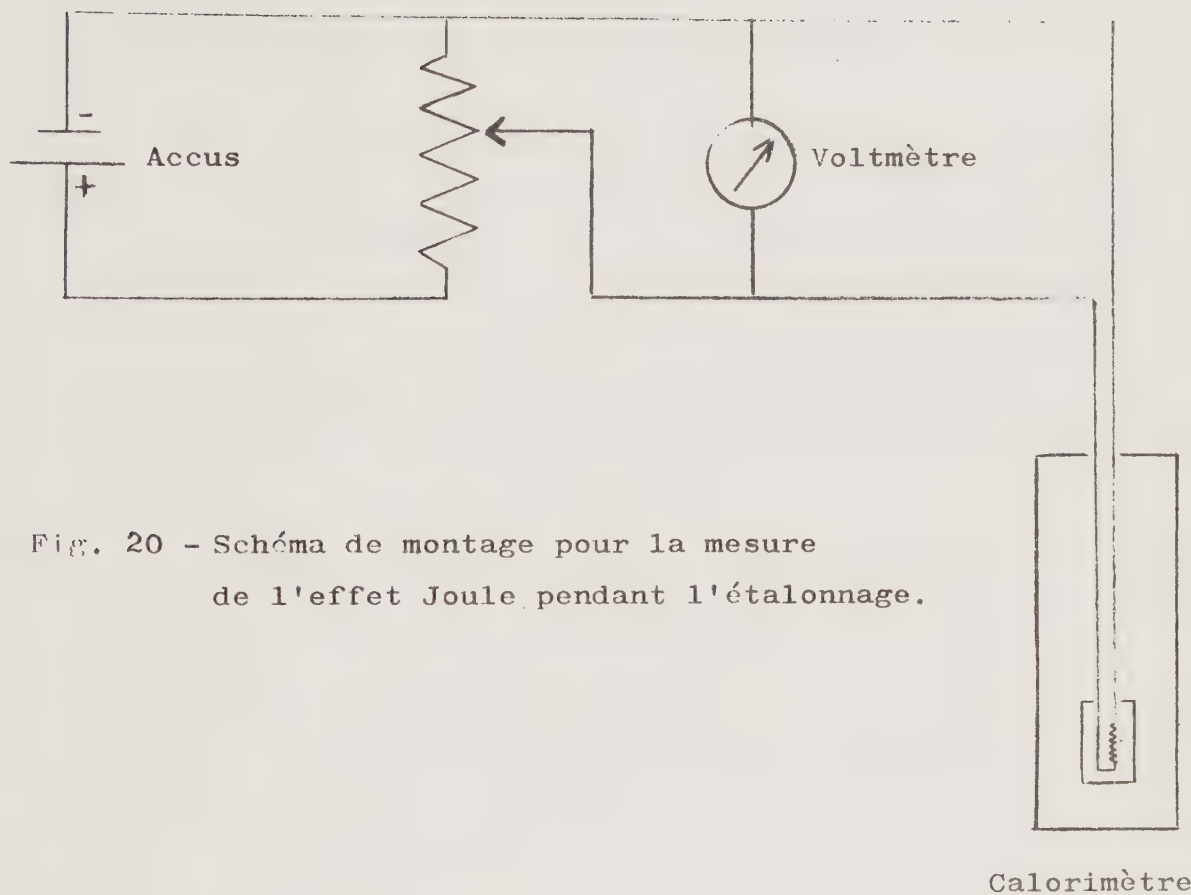


Fig. 20 - Schéma de montage pour la mesure de l'effet Joule pendant l'étalonnage.

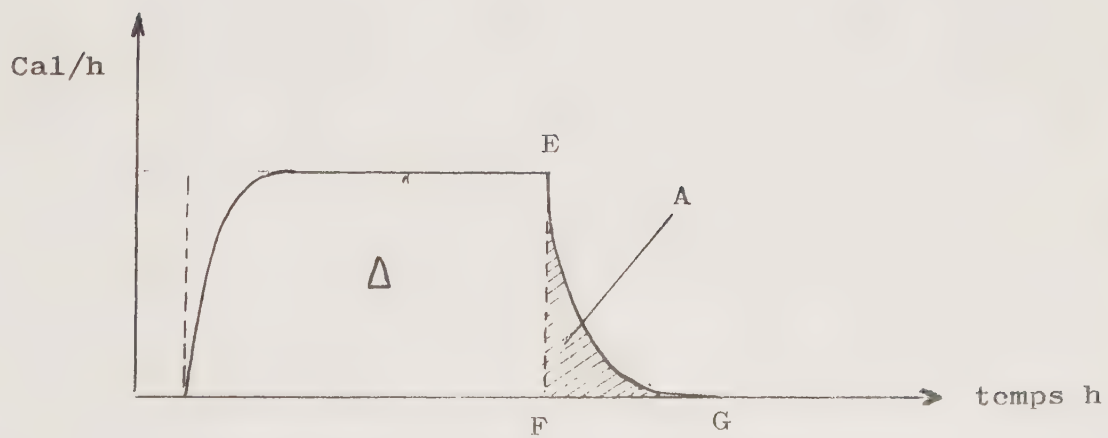


Fig. 21 - Enregistrement au cours de l'étalonnage.

La sensibilité de l'ensemble microcalorimètre-galvanomètre-enregistreur s'exprime généralement par le rapport $s = \frac{\Delta}{W}$, de la déviation à la puissance correspondante.

En se reportant à l'équation de Tian en régime permanent : $W = \frac{P}{g} \Delta$, on en déduit que $s = \frac{g}{P}$, c'est-à-dire l'inverse du coefficient $\frac{P}{g}$ mesuré au cours de l'étalonnage en déviation. s peut s'exprimer en millimètres par watt ou encore en millimètres par calorie et par heure. Cette dernière unité a l'avantage de fournir des valeurs entières comprises approximativement entre 50 et 1000 pour les microcalorimètres généralement utilisés.

Mais il est courant également d'exprimer les qualités de la sensibilité par le rapport $\frac{P}{g}$ qui se mesure alors en μ watts par millimètre.

g) Microcalorimétrie de l'adsorption.

Principe (102)

Soit un corps A (en général liquide) susceptible d'être adsorbé par un corps solide après passage intermédiaire par l'état de vapeur. Le principe du mode opératoire est le suivant : On place dans la cellule du microcalorimètre l'adsorbant S et le liquide A à faible distance l'un de l'autre afin de laisser adsorber lentement la vapeur de l'adsorbat par le solide. L'effet thermique global que l'on obtient résulte de la vaporisation du liquide et de la condensation de la vapeur sur le corps adsorbant. Ce que l'on mesure est donc égal à $\Delta H - L$ (ΔH représentant l'enthalpie d'adsorption et L l'enthalpie d'évaporation de l'adsorbat).

Dispositif utilisé (figure 18).

L'adsorbant est placé dans la cellule du microcalorimètre. On dispose ensuite, suivant l'axe de la cellule, une fiole cylindrique F contenant le liquide dont la vapeur doit être adsorbée. Un système manoeuvré de l'extérieur permet de mettre en communication fiole et cellule pendant l'adsorption.

La perte de poids de la fiole contenant le liquide, au cours de l'adsorption, permet de connaître le poids p d'adsorbat fixé. Si les pesées sont assez fréquentes, on pourra tracer la courbe $p = f(t)$ donnant p en fonction du temps et en déduire par dérivation la courbe $\frac{dp}{dt} = f'(t)$. Cette dernière courbe est très intéressante à connaître car, comparée avec le thermogramme qui donne les débits de chaleur en fonction du temps, soit $\frac{dq}{dt} = g(t)$, elle permet de déduire la chaleur différentielle d'adsorption $\frac{dq}{dp}$ en fonction de p et aussi de t .

Remarque : Comme les phénomènes enregistrés à l'occasion de ce travail sont de longue durée, il n'a pas été nécessaire d'effectuer de corrections liées à la constante de temps de l'appareil et nous avons directement utilisé les courbes fournies par l'enregistreur.

B. PARTIE EXPERIMENTALE

Mesure, par calorimétrie, des énergies d'adsorption
d'une série de composés, à l'état vapeur, se fixant

- 1°/ Sur la poudre de verre G₅
- 2°/ Sur la poudre de verre siliconée SG₅
- 3°/ Sur l'Aérosil hydrophobe R 972.

- Appareillage utilisé.

1 - Microcalorimètres.

Nous avons utilisé deux types de microcalorimètre :

a) Le premier est un appareil qui possède des piles dont les thermocouples sont constituées par des semi-conducteurs (100). Ce genre d'appareil est beaucoup plus sensible que le type suivant, mais, par contre, plus délicat et plus difficile à utiliser. La stabilisation du zéro expérimental est très longue (plus de 24 heures) et ce n'est que dans des conditions rigoureuses de régulation de la température et de l'état hygrométrique du local que cet appareil est susceptible de donner des résultats fidèles. Il ne comprend que deux cellules montées en opposition et une seule sensibilité. C'est un appareil expérimental qui ne s'est pas généralisé. Sa sensibilité correspond à $0,8 \mu W mm^{-1}$, soit $1.455 mm cal^{-1}h$.

b) Le second modèle dont nous nous sommes servis est un microcalorimètre de fabrication très suivie dans la série des appareils mis au point par E. CALVET. Cet appareil a des piles

à thermocouples chromel-constantan de pouvoir thermo-électrique $P_{\theta} = 64 \mu \text{ volts degré}^{-1}$.

Ce microcalorimètre comprend quatre cellules, ce qui permet de réaliser deux expériences simultanément. Chaque paire de cellules est montée en opposition. Un contacteur permet de choisir entre trois sensibilités possibles. La sensibilité maximale que nous avons toujours utilisée correspond à $3,6 \mu \text{ Wmm}^{-1}$, soit $323 \text{ mm cal}^{-1} \text{ h}$.

2 - Galvanomètre et enregistreur.

Dans les deux cas nous avons utilisé comme galvanomètre un appareil SEFRAM, type GMC, de sensibilité égale à $2,6 \mu \text{ A mm}^{-1}$ à 1 mètre et de résistance interne 40 ohms.

L'appareil enregistreur est un suiveur de spot SEFRAM, type Photodyne, placé à un mètre du galvanomètre.

3 - Cellules.

L'enceinte interne (douille cylindrique en argent) de chacun des éléments calorimétriques est solidaire du calorimètre et n'est pas utilisée directement comme enceinte réactionnelle. Afin que l'on puisse opérer plus commodément, on introduit dans cette douille, à frottement doux, une cellule en verre ou en métal dans laquelle l'expérience aura été préparée en-dehors du calorimètre. Une des deux cellules sert à l'expérience, l'autre sert de témoin et doit avoir un contenu identique à la première ou son équivalent comme capacité calorifique.

Pour le calorimètre I, les deux cellules sont en acier inoxydable.

Diamètre extérieur : 24,9 mm
Diamètre intérieur : 24 mm

Hauteur totale : 80 mm

Filetage sur 10 mm.

Un bouchon en nylon, percé d'un trou coaxial avec épaulement pour fixer une fiole cylindrique contenant la solution d'adsorbat, se visse sur la cellule. Un joint torique assure une fermeture hermétique. Une canne en céloron se visse sur le bouchon pour la mise en place et la sortie de la cellule du calorimètre.

Pour le calorimètre II, les cellules sont en verre très fin de 0,2 mm d'épaisseur.

Diamètre extérieur : 16,9 mm

Hauteur totale : 95 mm.

Le montage de la fiole contenant l'adsorbat sur le col de la cellule est réalisé ici avec une bague en nylon qui sert de joint entre la fiole et la cellule. Pour ce type de cellule, la canne se fixe sur la partie supérieure de la bague par emboîtement légèrement forcé.

Une tige en verre passant à l'intérieur de la canne permet de commander le robinet de la fiole à partir de l'extérieur du calorimètre lorsque la cellule est en place.

- Etalonnage.

Nous avons fait un étalonnage par effet Joule. L'énergie dissipée dans la cellule laboratoire est à égale à $W = \frac{V^2}{R}$.

La mesure de la différence de potentiel V aux bornes de la résistance est réalisée à l'aide d'un microampèremètre monté en millivoltmètre (fig. 20). Un étalonnage préalable par méthode d'opposition avec une pile étalon Weston a fourni une

courbe $V = f(D)$ (D représentant la déviation lue sur le micro-ampèremètre).

La mesure de la résistance R a été faite par la méthode du pont de Wheatstone.

Nous avons effectué trois mesures pour chaque étalonnage, en choisissant chaque fois des valeurs différentes pour V .

Valeurs de R : (Voir tableau VI).

- pour le calorimètre I (à 2 cellules) $R = 1.082,2$ ohms ;
- pour le calorimètre II (à 4 cellules) $R = 1.699,2$ ohms.

Calcul de σ

σ représente $\frac{p}{g}$ dans l'équation réduite de Tian (voir page 77).

$$\frac{p}{g} = \frac{W}{\Delta}$$

donc $\sigma = \frac{W}{\Delta} \quad \left\{ \begin{array}{l} W \text{ en Watt} \\ \Delta \text{ en millimètre} \end{array} \right.$

Si V est mesuré en millivolts, $W = \frac{V^2}{R}$ est exprimé en microwatts et $\sigma = \frac{W}{\Delta}$ est exprimé en $\mu W \text{ mm}^{-1}$. σ représente donc la puissance d'un phénomène thermique capable de produire une déviation de 1 mm sur l'enregistrement. Mais il arrive souvent en calorimétrie que l'on exprime les puissances en calories/heure et il est alors courant d'exprimer la sensibilité "s" par la déviation en millimètres produite sous l'effet d'un dégagement de chaleur égal à une calorie/heure.

On passe de σ à s par la relation

$$s = \frac{1}{\sigma} \times \frac{4,18}{3 \cdot 600} \text{ mm cal}^{-1} \text{ h}$$

1°/ Calorimètre simple (à deux cellules)

$$\sigma_1 = 0,8 \text{ W mm}^{-1}$$

$$s_1 = \frac{1}{\sigma_1} \times \frac{4,18}{3.600} = \frac{1}{0,3 \cdot 10^{-6}} \times \frac{4,18}{3.600}$$

$$s_1 = 1455 \text{ mm cal}^{-1} \text{ h.}$$

2°/ Calorimètre double (à quatre cellules)

$$\sigma_2 = 3,6 \text{ W mm}^{-1}$$

$$s_2 = \frac{1}{\sigma_2} \times \frac{4,18}{3.600} = \frac{1}{3,6 \cdot 10^{-6}} \times \frac{4,18}{3.600}$$

$$s_2 = 322 \text{ mm cal}^{-1} \text{ h.}$$

Etalonnage par effet Joule.

	V (mV)	Δ (mm)	σ ($\mu \text{ W mm}^{-1}$)	σ moyen ($\mu \text{ W mm}^{-1}$)	s moyen (mm Cal ⁻¹ h)
Calorimètre I	216	54	0,7985	# 0,80	# 1455
	270	84	0,7925		
	325	122	0,801		
Calorimètre II	592	82	3,6623	# 3,6	# 322
	708	118	3,5598		
	829	163	3,5576		

TABLEAU VI

- Calcul de la chaleur produite au cours d'une expérience.

Les courbes enregistrées donnent les débits de chaleur en fonction du temps $\frac{dq}{dt} = f(t)$. L'aire comprise entre ces courbes et l'axe des temps mesure la quantité de chaleur entre deux instants. Il faut donc attacher le plus grand soin à la mesure de ces surfaces. Il est possible d'utiliser un planimètre ou un intégraphe. Mais dans le cas de petites surfaces, la précision des mesures devient trop faible. Nous avons, dans tous les cas, utilisé la méthode par pesée. On décalque le contour de la surface dont on veut mesurer l'aire sur une feuille de papier transparent d'épaisseur uniforme (ce qui est contrôlé par la pesée de carrés de même surface, prélevés en plusieurs points de la feuille). Par comparaison du poids trouvé avec celui d'un carré de surface connue, on détermine aussitôt l'aire à mesurer. Dans notre cas, ces mesures correspondent à une précision relative inférieure ou égale à 1%. On calcule ensuite la quantité de chaleur par la relation :

$$Q \text{ joule} = \frac{A \text{ mm}^2}{v \text{ mm s}^{-1}} \times \sigma$$

où v représente la vitesse de déroulement du papier qui, pour toutes les expériences réalisées, a été de 10 mm/heure, c'est-à-dire

$$v = \frac{1}{360} \text{ mm s}^{-1}$$

$$\text{donc : } Q \text{ joule} = A \times \sigma \times 360$$

$$\text{ou encore : } Q_{\text{mJ}} = A \times \sigma \times 0,36$$

on aura donc :

1°/ Pour le calorimètre I (à deux cellules) ($\sigma = 0,798 \mu \text{ W mm}^{-1}$)

$$Q_{mJ} = A \times 0,8 \times 0,36$$

$$\text{ou } Q_{mJ} = A \times 0,288$$

2°/ Pour le calorimètre II (à quatre cellules) ($\sigma = 3,6 \mu \text{ W mm}^{-1}$)

$$Q_{mJ} = A \times 3,6 \times 0,36$$

$$\text{ou } Q_{mJ} = A \times 1,296$$

- Préparation d'une expérience.

a) Adsorbant.

La poudre est placée dans la cellule laboratoire par l'expérimentateur qui opère à l'intérieur d'une boîte à gants en atmosphère desséchée. Le bouchon et la fiole contenant l'adsorbat sont mis en place sur la cellule qui est ensuite pesée pour déterminer la masse m de poudre utilisée. Il ne faut jamais toucher les cellules avec les doigts, mais se servir de papier Joseph ou, mieux, d'un papier spécial pour manipulation des verres d'optique - lunetterie. Il est préférable, pour un meilleur échange thermique, que la partie inférieure de la fiole plonge dans la poudre. Il faut éviter toute surpression à l'intérieur de la cellule, car cela se traduirait, au moment de la mise en communication de la vapeur de l'adsorbat avec la poudre, par un pic supplémentaire sur le thermogramme.

Dans le montage I (cellule en acier inox), une ouverture filetée de petite dimension a été prévue dans le bouchon pour permettre l'égalisation de pression. Elle est ensuite obturée à l'aide d'une vis.

Dans le montage II (cellule en verre), la disposition

du bouchon n'a pas permis d'y percer un trou ; une aiguille à injection très fine est placée entre le col de la cellule et la bague en nylon au moment de la mise en place de la petite fiole contenant l'adsorbat, puis retirée aussitôt que le montage est terminé. Une couche de vernis cellulosique à séchage rapide est alors appliquée au niveau du joint, réalisant une fermeture parfaite.

La fiole en verre contenant l'adsorbat a une contenance d'environ 2 ml. Elle est fermée par un bouchon qui joue le rôle d'un robinet permettant, au moment de l'adsorption, le passage de la vapeur de l'adsorbat vers l'intérieur de la cellule contenant la poudre (fig. 18). Ce bouchon-robinet est relié à une longue tige de verre que l'on peut actionner de l'extérieur du calorimètre pour le manoeuvrer.

Pour la lubrification de ce robinet, nous avons utilisé, dans le cas de substances hydrophiles, une graisse siliconée ; pour les carbures, du glycerolé d'amidon fabriqué sur place, mais en réduisant de moitié la quantité d'eau qu'indique le Codex : c'est-à-dire 5 pour 150.

La cellule témoin contient une quantité de poudre voisine de celle qui se trouve dans la cellule laboratoire ainsi qu'une fiole vide.

b) Adsorbat.

Au début de ce travail, nous l'avons utilisé sous forme liquide à l'état pur, suivant la technique d'E. Calvet. Il faut alors régler le débit de la vapeur par le jeu du robinet et un tel réglage est difficile à retrouver exactement d'une expérience à l'autre. De plus, il arrive avec ce procédé qu'une condensation du liquide se produise au niveau de la lumière du robinet, ce qui interrompt la mesure. D'autre part, nous avons constaté que les

courbes obtenues en présence d'adsorbat pur, c'est-à-dire sous pression de vapeur saturante, entraînaient beaucoup plus qu'avec une vapeur non saturante. Dans ce dernier cas, le mouillage de la poudre n'est plus à craindre.

Pour réaliser l'adsorption en présence de vapeur non saturante, nous avons utilisé une solution, dans le liquide du corps à adsorber, d'un corps non volatil inerte dont la tension de vapeur à la température considérée est pratiquement nulle.

Pour l'eau, les alcools méthylique, éthylique, propylique, nous avons choisi le glycérol bidistillé. Egalement pour l'eau, nous avons fait une solution aqueuse concentrée de glucose, contenant 25% d'eau. Pour l'acétone, la dilution a été faite avec du stéarate de butyle. Pour le n-hexane, le n-heptane, le benzène et le cyclohexane, nous avons fait un mélange avec de l'huile de vaseline.

Pour déterminer la pression relative de la vapeur de ces solutions au-dessus du liquide, nous avons fait appel à l'analyse chromatographique suivant la technique d'injection discontinue.

Mode opératoire (à titre indicatif).

Préparer des solutions de 5% à 25% en volume, des différents adsorbats avec le liquide choisi. Placer ces différents mélanges ainsi qu'un échantillon d'adsorbat à l'état pur dans des flacons (type transfusion) avec un bouchon en caoutchouc prévu pour faire des prélèvements au moyen d'une seringue à gaz.

Après quelques heures de stabilisation à 25°, injecter de 0,4 à 0,5 ml du gaz contenu dans les flacons. Nous avons pu constater à l'aide de ce moyen d'analyse que la diffusion de l'adsorbat à l'état gazeux se fait très rapidement dans la partie supérieure du flacon. Au maximum 15 minutes pour que l'équilibre

soit atteint avec les mélanges dont la diffusion est la plus lente. Comme il est difficile de prélever toujours exactement le même volume de gaz d'un essai à l'autre, il faudra tenir compte chaque fois de la hauteur du pic d'air correspondant. Soit A_0 et B_0 les pics d'air et d'adsorbat pour le mélange d'air et de vapeur au-dessus de l'adsorbat pur. Soit A_1 et B_1 les mêmes pics pour l'adsorbat en solution. La pression relative du mélange de gaz vaut :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{B_1}{B_0} \times \frac{A_0}{A_1} \quad (\text{voir fig. n}^\circ 22)$$

Nous avons fait ces mesures sur un adsorbant PORAPAK du type R (103) et en portant la colonne à des températures différentes suivant les corps à adsorber. Le tableau n° VII reproduit les résultats obtenus.

Nous avons choisi les solutions pour lesquelles P/P_0 était voisin de 0,50, c'est-à-dire les solutions soulignées dans le tableau.

e) - Conduite d'une mesure calorimétrique.

Lorsque la température du laboratoire est assez différente de celle qui existe à l'intérieur du calorimètre, il est préférable d'amener les cellules à une température aussi proche que possible de celle du calorimètre. Il suffit de prévoir un bain-marie à huile de vaseline muni d'un thermostat et d'y entreposer un certain temps les cellules prêtes pour les mesures.

Les cellules soigneusement essuyées sont ensuite placées dans le calorimètre, le galvanomètre étant hors circuit. Dans ces conditions, la stabilisation est moins longue, mais dépend toujours du type de calorimètre. Avec le calorimètre du type II, il faut attendre environ 12 heures avant de connecter le sys-

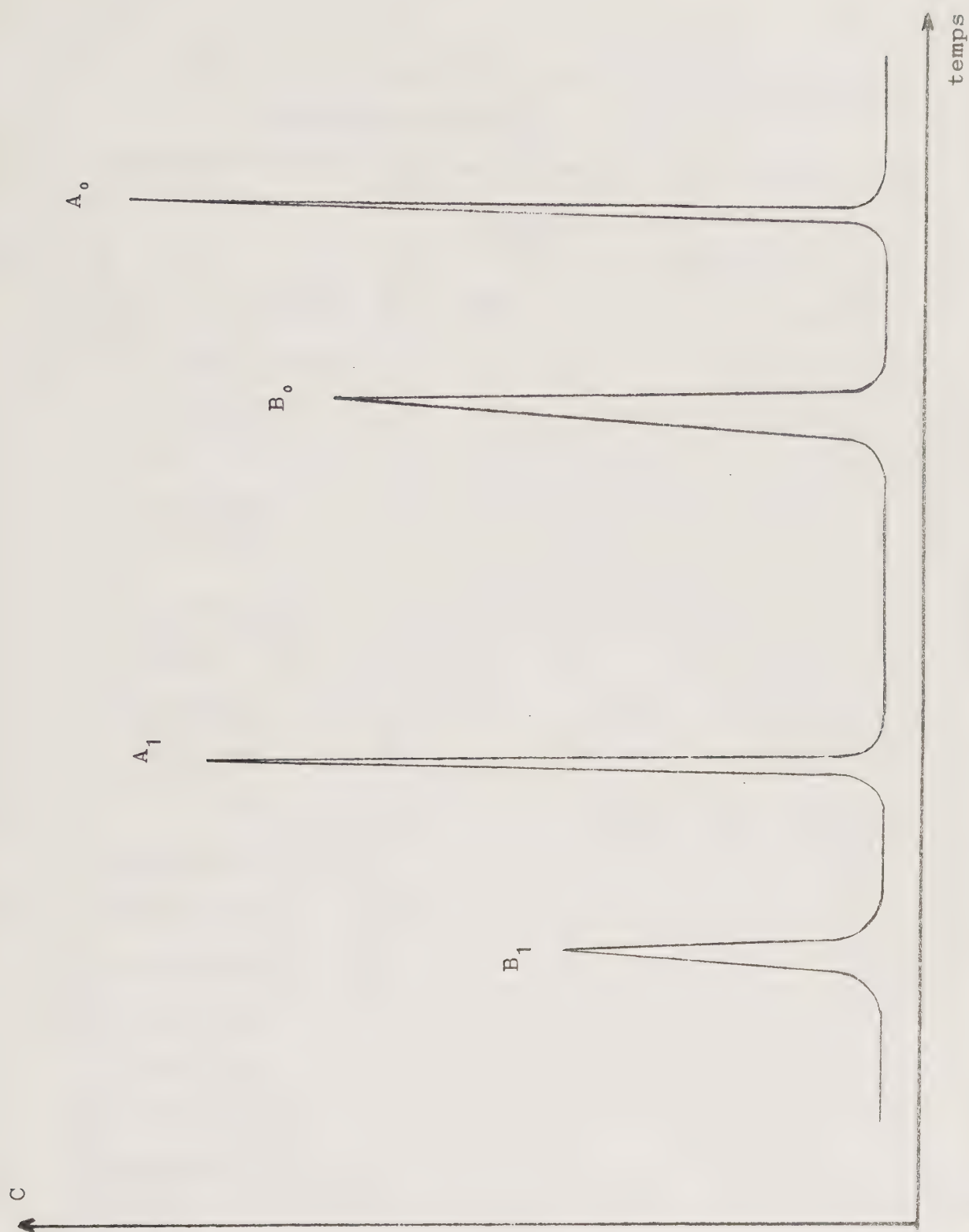


Fig. 22 - Mesure de la pression relative P/P_0 des vapeurs d'adsorbats par chromatographie gazeuse.

Mesure de la pression relative P/P_0 des vapeurs d'adsorbats par chromatographie gazeuse.

	Température de la colonne	A_0	B_0	A_1	B_1	P/P_0
<u>Eau 25% + Glucose</u>	190°C	178	101	180	47	0,46
<u>Eau 25% + Glycérine</u>	"	158	126	160	70	0,55
<u>Méthanol 10%</u>	"	157	103	175	52	0,45
Méthanol 20%	"	"	"	170	79	0,71
<u>Ethanol 10%</u>	150°C	164	110	174	58	0,50
Ethanol 20%	"	"	"	171	75	0,55
<u>n-Propanol 10%</u>	170°C	163	119	163	53	0,45
n-Propanol 20%	"	"	"	151	69	0,67
<u>Acétone 5%</u>	190°C	117	170	135	91	0,46
Acétone 10%	"	"	"	141	61	0,27
n-Hexane 10%	"	130	105	149	33	0,29
<u>n-Hexane 20%</u>	"	"	"	147	56	0,47
n-Heptane 10%	"	153	147	155	38	0,26
<u>n-Heptane 20%</u>	"	"	"	"	64	0,43
<u>Benzène 10%</u>	"	140	145	153	66	0,42
Benzène 20%	"	"	"	145	101	0,67
Cyclohexane 10%	"	141	160	153	45	0,26
<u>Cyclohexane 20%</u>	"	"	"	151	68	0,40

TABLEAU VII

tème de mesure. On aura vérifié auparavant que le "zéro du galvanomètre" est bien stable, ce qui se traduit par une droite sans dérive. On branche alors le système de mesure, ce qui apporte, le plus souvent, un léger décalage du zéro à cause de l'inégalité des piles ou des capacités calorifiques dans les deux cellules. Il faut attendre encore un certain temps pour s'assurer que le "zéro expérimental" est également bien stabilisé. On peut alors commencer la mesure.

Dans le cas du microcalorimètre I, à semi-conducteur, le temps de stabilisation est beaucoup plus long - parfois plus de 24 heures - et les précautions à prendre, pour le maintien d'une température constante dans le local où se trouve l'appareil, sont plus strictes.

Les mesures calorimétriques effectuées sur chaque poudre et en présence de chacun des adsorbats nous ont fourni 28 thermogrammes. Le temps de durée de l'expérience, jusqu'au retour au zéro de la courbe enregistrée, dépend du type d'adsorption et se situe entre 10 et 20 heures.

La mise en route d'une expérience se fait simplement par ouverture du robinet mettant en rapport les vapeurs d'adsorbat et la poudre.

d) Corrections de mise en route.

A cause des interstices que présente la poudre et du volume mort du montage, il se produit, au début de chaque expérience, un phénomène endothermique dû à la vaporisation de l'adsorbat qu'il faut déduire du résultat global enregistré par le calorimètre.

A cet effet, nous avons refait, avec chaque adsorbat, et dans les mêmes conditions, un essai à blanc, sans la poudre,

mais avec des billes de verre de surface négligeable par rapport à celle de la poudre.

Pour déterminer le volume de billes à utiliser, on réalise une mesure d'espace interstitiel à l'aide d'un liquide organique peu volatil, tel que le toluène, sur la poudre qui vient de servir à un essai calorimétrique.

Nous avons ainsi obtenu un certain nombre de thermogrammes de détente dont l'aire est à retrancher algébriquement de l'aire des thermogrammes de poudre.

Le calorimètre I, le plus sensible, a servi pour la mesure des énergies les plus faibles, c'est-à-dire inférieures à 50 mJ. Les autres mesures ont été faites sur le calorimètre II, mais en utilisant toujours la plus grande sensibilité.

- Expression des résultats.

1°/ Le calcul de la quantité de chaleur se déduit de la relation définie page 88.

$$Q_{mJ} = A \cdot K$$

avec $K = 0,288$ pour le calorimètre I,
 $1,296$ pour le calorimètre II.

Cette quantité de chaleur correspond à une masse d'échantillon m , de surface spécifique S . En rapportant les résultats à l'unité de surface, on voit immédiatement la différence de comportement d'un même adsorbat vis-à-vis des trois poudres considérées.

Tous les résultats concernant les mesures calorimétriques effectuées sur les trois échantillons G_5 , SG_5 et Aérosil R 972 sont reportés dans les tableaux VIII, IX et X.

On trouve dans ces tableaux, pour chaque adsorbat :

- 1°/ Le poids en gramme de l'échantillon d'adsorbant placé dans la cellule du calorimètre.
- 2°/ La surface en m^2 de cet échantillon calculée à partir de la surface spécifique du produit.

- 3°/ L'aire A_T (en mm^2) du thermogramme enregistré pendant l'adsorption.
- 4°/ L'aire A_0 (en mm^2) du thermogramme enregistré au cours d'un essai réalisé sans produit adsorbant dans la cellule. Cette détermination permet d'effectuer la correction due au phénomène initial d'évaporation de l'adsorbat dans le volume mort du montage ; l'aire A_0 est toujours négative car elle correspond à un phénomène endothermique.
- 5°/ La différence $A = A_T - A_0$ proportionnelle à la quantité de chaleur effectivement mise en jeu par le seul phénomène d'adsorption.
- 6°/ K coefficient de proportionnalité entre A et Q caractéristique de la sensibilité du calorimètre.
- 7°/ Le produit $Q = A \times K$ qui représente la quantité de chaleur correspondant uniquement au phénomène d'adsorption sur l'échantillon étudié.
- 8°/ L'expression Q/m^2 qui exprime le résultat rapporté à l'unité de surface.

Précision des résultats.

Du fait de l'extrême sensibilité des microcalorimètres et de l'influence des facteurs extérieurs qui peuvent perturber leur fonctionnement (variations de pression, variations de l'état hygrométrique, vibrations, etc ...) il est très difficile, pour des expériences qui durent parfois plus de 24 heures, de retrouver des résultats identiques d'une mesure à l'autre. Par suite, nous avons toujours répété plusieurs fois la même expérience et pris la moyenne des résultats obtenus. Dans ces conditions, compte tenu de la précision propre du calorimètre, les mesures qui conduisent à de très faibles valeurs de chaleur d'adsorption et qui ont été faites avec le calorimètre le plus sensible, sont données à environ 25%.

Par contre les mesures correspondant à des valeurs plus importantes (telles les chaleurs d'adsorption de l'eau et du méthanol sur le verre non siliconé) peuvent être considérées justes à environ 10% près.

Nous reproduisons (fig. 23 et 24), parmi les 56 thermogrammes de cette étude, quatre d'entre eux, afin de montrer comment se présentent ces courbes. Nous avons choisi deux exemples : En premier, le cas de l'adsorption du méthanol par la poudre de verre G_5 . Ici, le thermogramme d'adsorption A_T , en présence de poudre, est nettement positif car la chaleur d'adsorption est relativement importante. Nous reproduisons en-dessous le thermogramme A_0 correspondant à la détente initiale de l'adsorbat réalisée sans poudre dans la cellule. Du fait de l'évaporation, le phénomène est endothermique et le thermogramme est négatif. Le thermogramme d'adsorption vraie est la résultante des deux précédents thermogrammes ; il est représenté par la troisième courbe A . Le deuxième exemple est celui du cyclohexane adsorbé par la poudre de verre SG_5 . Dans ce cas, l'adsorption est très faible et le phénomène endothermique de détente initiale, l'emporte sur l'adsorption exothermique seule. Il en résulte un thermogramme négatif. La composition des deux thermogrammes conduit à la dernière courbe qui correspond réellement à la chaleur dégagée en cours d'adsorption.

2°/Nous avons cherché aussi à déduire des précédents résultats les quantités de chaleur par mole d'adsorbat, car c'est le plus souvent sous cette forme que sont exprimées les mesures de chaleur d'adsorption. L'avantage est, dans ce cas, de pouvoir faire une comparaison entre divers adsorbats vis-à-vis d'une même poudre. (Tableau XI).

Le calcul se fait en admettant qu'à la pression partielle

P/P_0 de l'expérience, toute la surface est recouverte, au moins, d'une couche d'adsorbat. Ceci est largement vérifié puisque nous opérons à P/P_0 voisin de 0,5 et que dans la théorie B.E.T. on admet que la monocouche est formée pour une pression partielle d'environ 0,05. Toujours d'après B.E.T., la chaleur d'adsorption des autres couches est équivalente à la chaleur de condensation de l'adsorbat. Dans le montage adopté, l'évaporation se fait à l'intérieur du calorimètre. Il en résulte que la chaleur de condensation des couches au-delà de la première, se trouve compensée par la chaleur d'évaporation de l'adsorbat. La quantité de chaleur que l'on mesure représente donc $\Delta H - L$ (ΔH étant égal à l'enthalpie d'adsorption, toujours rapportée à l'adsorbat gazeux, et L étant l'enthalpie d'évaporation de cet adsorbat).

Soit σ_0 l'encombrement moléculaire superficiel de l'adsorbat ; la chaleur d'adsorption pour une mole est calculée à partir de Q/m^2 par la formule :

$$Q/mole = N \cdot \sigma_0 \cdot Q/m^2 \cdot 10^{-20} \text{ (avec } \sigma_0 \text{ en } \text{\AA}^2)$$

Remarque : La valeur de σ_0 peut se calculer à partir de la relation proposée par Emmett et Brunauer (104) dans le cas de l'empilement hexagonal compact.

$$\sigma_0 (\text{cm}^2) = 2 \sqrt{3} \left(\frac{M}{4 \sqrt{2} N \rho} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \begin{array}{l} M = \text{Masse moléculaire} \\ \rho = \text{Densité sous l'état condensé considéré} \\ N = \text{Nombre d'Avogadro} \end{array}$$

Tous calculs effectués, on trouve :

$$\sigma_0 (\text{\AA}^2) = 1,53 \left(\frac{M}{\rho} \right)^{\frac{2}{3}}.$$

Cependant, les valeurs expérimentales de σ_0 peuvent différer notablement suivant l'adsorbant considéré et s'éloigner en même temps de la valeur calculée (105 et 106). Plusieurs auteurs ont donné des listes de valeurs corrigées de σ_0 . Nous nous

Poudre de verre $\ddot{U}_5$ (Surface = $0,63 \text{ m}^2/\text{g}$) Détermination par calorimétrie des chaleurs d'adsorption rapportées à l'unité de surface de l'échantillon. Température d'expérience : 25°C								
Adsorbat	Poids de l'échantillon (g)	Surface totale (m^2)	A_T (mm^2)	A_o (mm^2)	$A = A_T - A_o$ (mm^2)	K	$Q = A \cdot K$ (mJ)	$Q/2_m$ (mJ/ 2_m)
Eau	9,345	5,88	3968	- 38	4006	1,296	5189	881
Méthanol	10,877	6,85	1068	- 192	1260	1,296	1633	238
Ethanol	25,239	15,9	5447	- 850	6297	0,287	1809	114
n-Propanol	24,461	15,41	3269	- 295	3564	0,287	1024	66,5
Acétone	12,502	7,88	1660	- 1260	2920	0,287	838	106,5
n-Hexane	23,995	15,12	1294	- 740	2034	0,287	584	38,7
n-Heptane	24,215	12,99	1303	- 300	1603	0,287	461	30,2
Benzène	26,930	16,97	3014	- 1760	4774	0,287	1372	80,8
Cyclohexane	27,340	17,21	2373	- 635	3008	0,287	864	50,2

TABLEAU VIII

Poudre de verre silicanée SG ₅ (Surface = 0,42 m ² /g) Détermination par calorimétrie des chaleurs d'adsorption rapportées à l'unité de surface de l'échantillon. Température d'expérience : 25° C								
Adsorbé	Poids de l'échantillon (g)	Surface totale (m ²)	A _T (mm ²)	A ₀ (mm ²)	A = A _T - A ₀ (mm ²)	K	Q = A · K (mJ)	Q/2 _m (mJ/2)
Eau	11,356	4,77	2441	- 35	2476	1,296	3208	673
Méthanol	26,383	11,08	4610	- 1220	5830	0,287	1675	151
Ethanol	24,013	10,78	628	- 843	1471	0,287	423	39,3
n-Propanol	17,585	7,38	249	- 280	529	0,287	152	20,6
Acétone	11,921	5,01	- 764	- 1280	516	0,287	148	29,6
n-Hexane	25,715	10,81	- 368	- 690	322	0,287	93	8,59
n-Heptane	25,288	10,62	- 3	- 280	277	0,287	79,5	7,5
Benzène	26,382	11,08	- 1125	- 1714	589	0,287	169	15,2
Cyclohexane	26,897	11,31	- 278	- 610	332	0,287	95,5	8,45

TABLEAU IX

Aérosil Hydrophobe R 972 (Surface = $116 \text{ m}^2/\text{g}$) Détermination par calorimétrie des chaleurs d'adsorption rapportées à l'unité de surface de l'échantillon. Température d'expérience : 25°C								
Adsorbant	Poids de l'échantillon (g)	Surface totale (m^2)	A_T (mm^2)	A_o (mm^2)	$A = A_T - A_o$ (mm^2)	K	$Q = A \cdot K$ (mJ)	$Q/2$ ($\text{mJ}/2$)
Eau	0,901	104,4	4193	- 322	4515	0,287	1297	12,4
Méthanol	0,926	107,4	2149	- 1795	3944	0,287	1133	10,5
Ethanol	1,105	128,2	2674	- 1202	3876	0,287	1114	8,7
n-Propanol	0,887	102,8	2256	- 415	2671	0,287	767	7,45
Acétone	1,031	119,6	2820	- 1510	4330	0,287	1244	10,4
n-Hexane	1,025	118,8	920	- 1135	2055	0,287	591	4,95
n-Heptane	1,061	123,1	1468	- 482	1950	0,287	561	4,55
Benzène	1,056	122,5	605	- 2570	3175	0,287	912	7,45
Cyclohexane	0,985	114,2	1230	- 950	2180	0,287	626	5,5

TABLEAU X

	Chaleurs d'adsorption Q mesurées par calorimétrie ($Q = \Delta H - L$) en Kcal/mole			Enthalpies d'évaporation L vers 25°C (Kcal/mole)
	<u>Poudre G₅</u>	<u>Poudre SG₅</u>	<u>Aérosil R 972</u>	
Eau	13,4	10,25	0,19	10,48
Méthanol	5,12	3,24	0,22	8,64
Ethanol	3,43	1,18	0,26	9,93
n-Propanol	2,58	0,80	0,29	11,98
Acétone	4,12	1,14	0,40	7,55
n-Hexane	2,83	0,63	0,36	7,65
n-Heptane	2,60	0,65	0,39	8,52
Benzène	4,64	0,87	0,42	8,06
Cyclohexane	3,17	0,53	0,35	7,87

TABLEAU XI

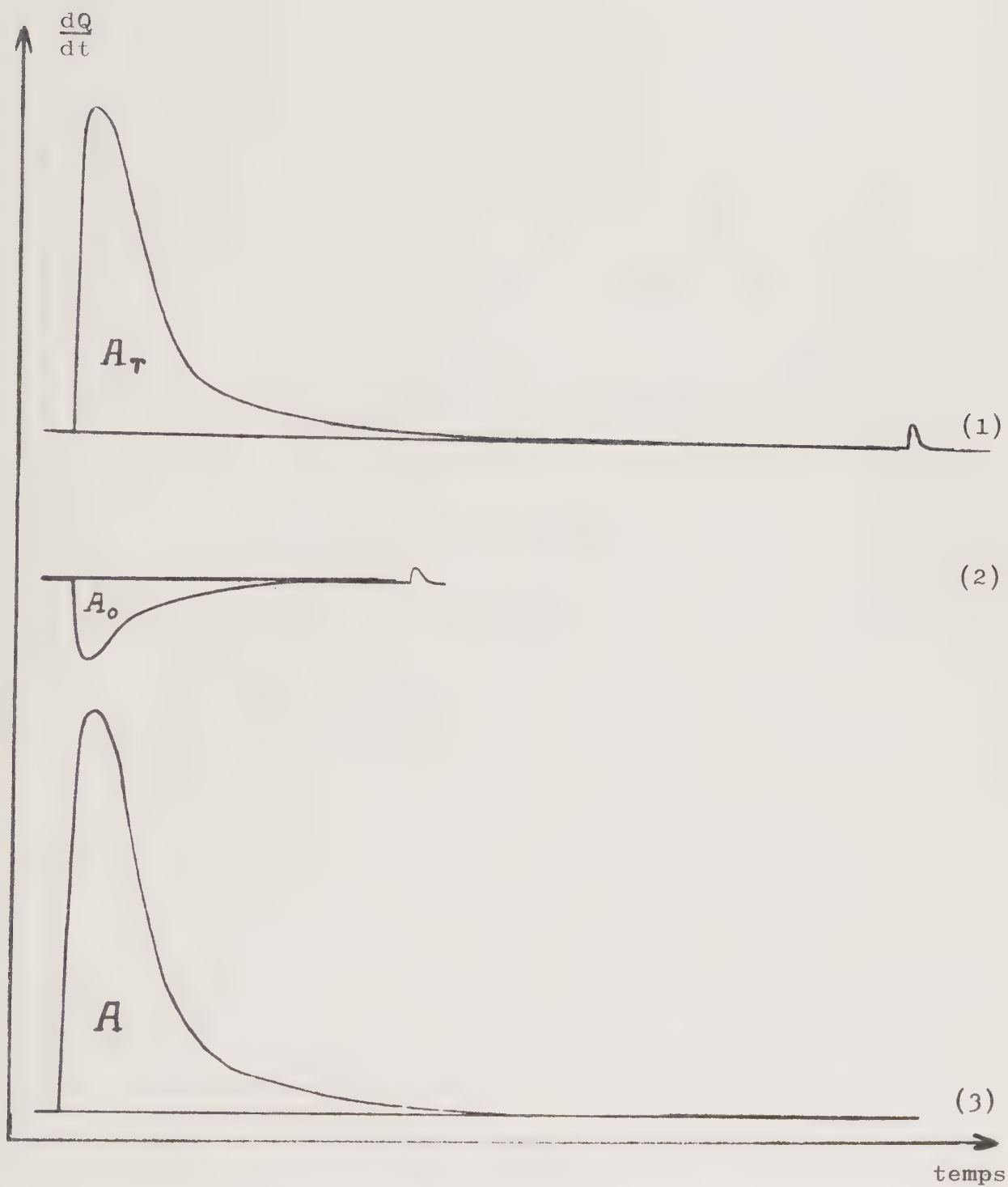


Fig. 23 - Poudre G_5 . (1) Thermogramme d'adsorption de méthanol.
 (2) Thermogramme sans poudre.
 (3) Thermogramme résultant.

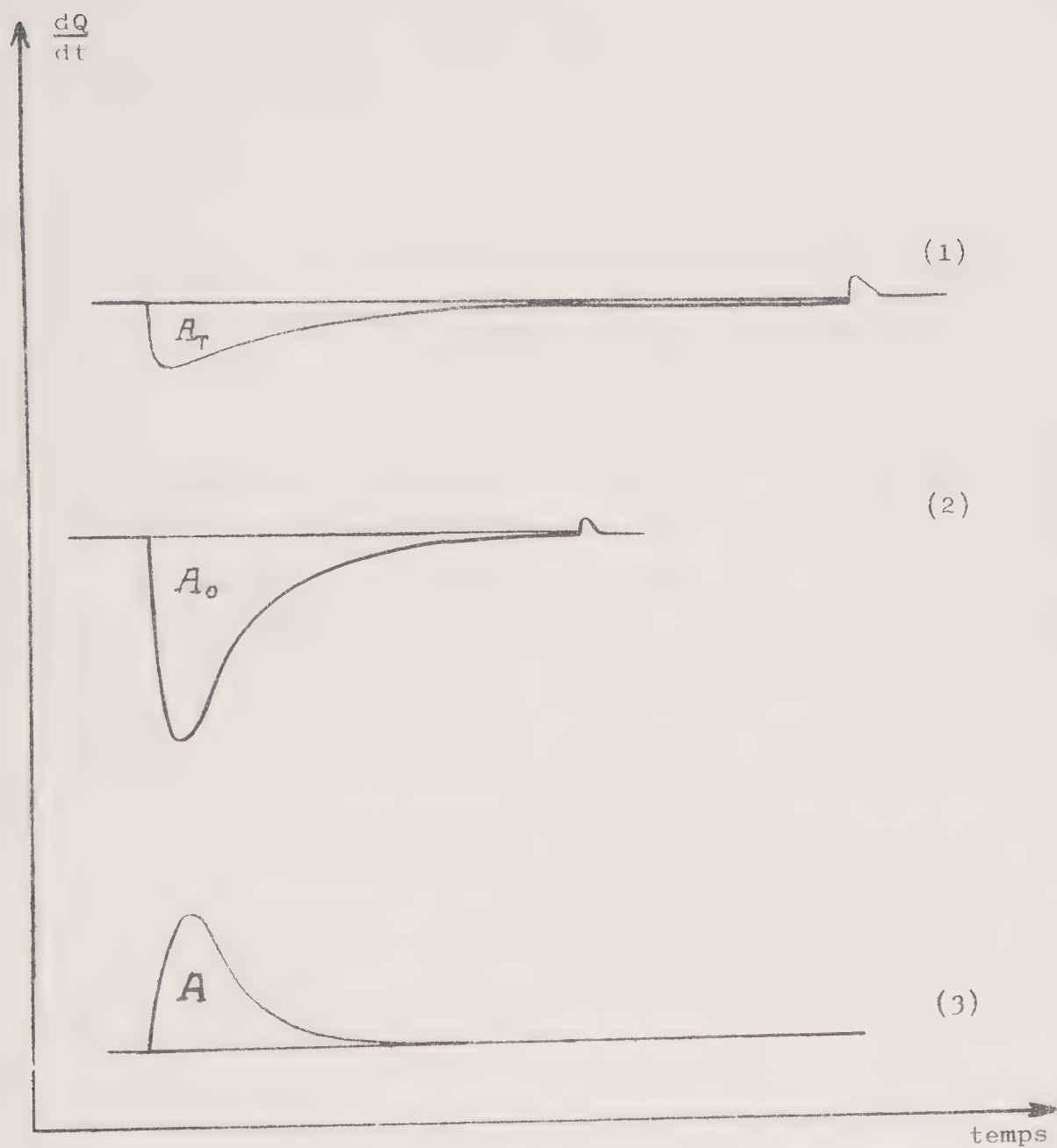


Fig. 24 - Poudre SG_5 . (1) Thermogramme d'adsorption de cyclohexane.
 (2) Thermogramme sans poudre.
 (3) Thermogramme résultant.

sommes rapportés pour les valeurs adoptées au Bulletin Technique du Mellon Institute (107) et à Greeg et Sing (108).

Nous avons exprimé les résultats des énergies d'adsorption soit en millijoule, soit en kilocalorie ; cette dernière unité étant le plus souvent employée dans le cas des énergies d'adsorption rapportées à une mole d'adsorbat.

III. MESURE DES ENTHALPIES D'ADSORPTION PHYSIQUE A PARTIR

DES ISOTHERMES TRACEES D'APRES LES CHROMATOGRAMMES.

Le principe et la technique opératoire, pour le tracé des isothermes, sont décrits au sujet de l'analyse du front de zone appliquée à la mesure des surfaces spécifiques (voir page 31).

En possession des isothermes $mg/g = f(P/p_0)$ on trace les isothermes $mg/g = f(P)$ en tenant compte de la pression maxima de vapeur P_0 de l'adsorbat à la température de la colonne. Le tracé de $\log P = f\left(\frac{1}{T}\right)_a$ donne enfin une droite dont la pente est proportionnelle à la chaleur d'adsorption d'après la relation :

$$\Delta H = \frac{-4,6 \Delta \log P}{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)_a} \text{ Kcal/mole .}$$

Nous donnons à titre d'exemple quelques détails sur le calcul conduisant au tracé de la courbe $\log P = f\left(\frac{1}{T}\right)_a$ et à la détermination de la pente, dans le cas de l'adsorption d'éthanol par la poudre de verre G_5 . Les figures 25 à 29 représentent les isothermes $mg/g = f(P/p_0)$; $mg/g = f(P)$ et la courbe $\log P = f\left(\frac{1}{T}\right)_a$.

Nous n'avons pas reproduit le détail du calcul des isothermes à partir des chromatogrammes qui se fait exactement comme

dans le cas de la mesure des surfaces. Le tableau XII reproduit l'ensemble des résultats obtenus dans tous les cas par le même procédé.

Calcul des enthalpies d'adsorption dans le cas de l'éthanol sur la poudre G₅.

Les calculs sont faits à partir des isothermes correspondant aux températures suivantes : 23° ; 37° ; 45,2° , pour une quantité d'éthanol adsorbée de 0,06 mg/g :

t °C	P/P _o	P _{mm}
23	0,048	2,04
37	0,057	4,75
45,2	0,072	7,46

pour mg/g = 0,06

$$\text{d'où } \Delta H = - \frac{4,6 \Delta \log P}{\Delta(\frac{1}{T})}$$

$$\Delta H = 11,23 \text{ Kcal/mole}$$

IV. COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS OBTENUS PAR

CALORIMETRIE ET CHROMATOGRAPHIE.

Les tableaux XIII et XIV rapprochent pour les deux poudres G₅ et SG₅ les résultats fournis par les deux méthodes utilisées pour la mesure des énergies d'adsorption.

Dans le cas des enthalpies déterminées par calorimétrie, les résultats ont été majorés de la valeur L de la chaleur d'évaporation de l'adsorbat afin de tenir compte du fait que, dans le montage adopté, l'évaporation de l'adsorbat s'est produite à l'intérieur du calorimètre, ce qui a produit un phénomène endothermique qu'il faudra déduire.

Le tableau XV reproduit les rapports des différences $\Delta H - \Delta H'$ pour les deux poudres SG_5 et G_5 dans le cas de chaque adsorbat. Dans le même tableau on a indiqué les valeurs des encombrements moléculaires σ_0 de chaque adsorbat.

--

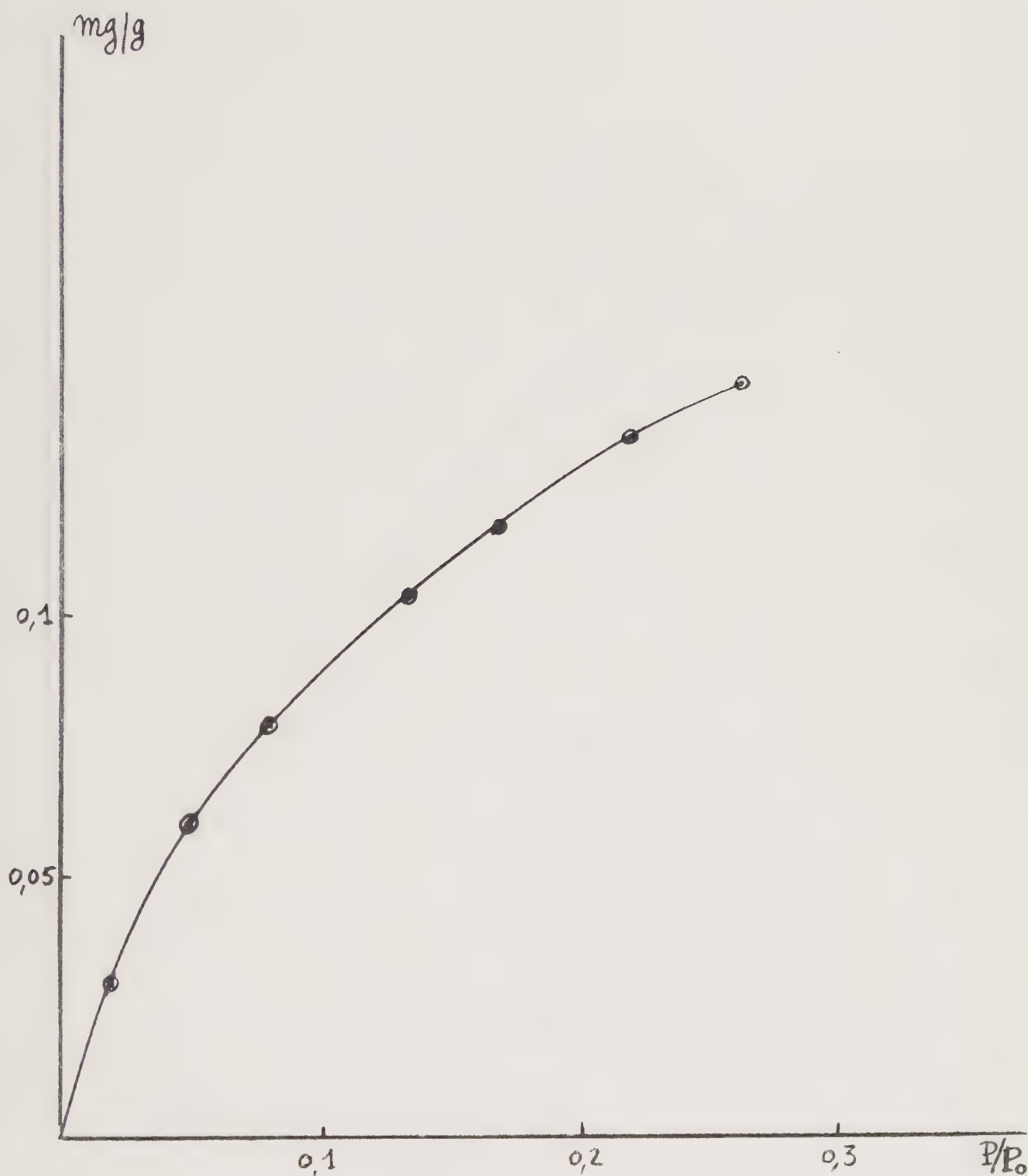


Fig. 25 - Poudre G_5 . Isotherme d'adsorption d'éthanol (par chromatographie). ($\theta = 23^\circ$)

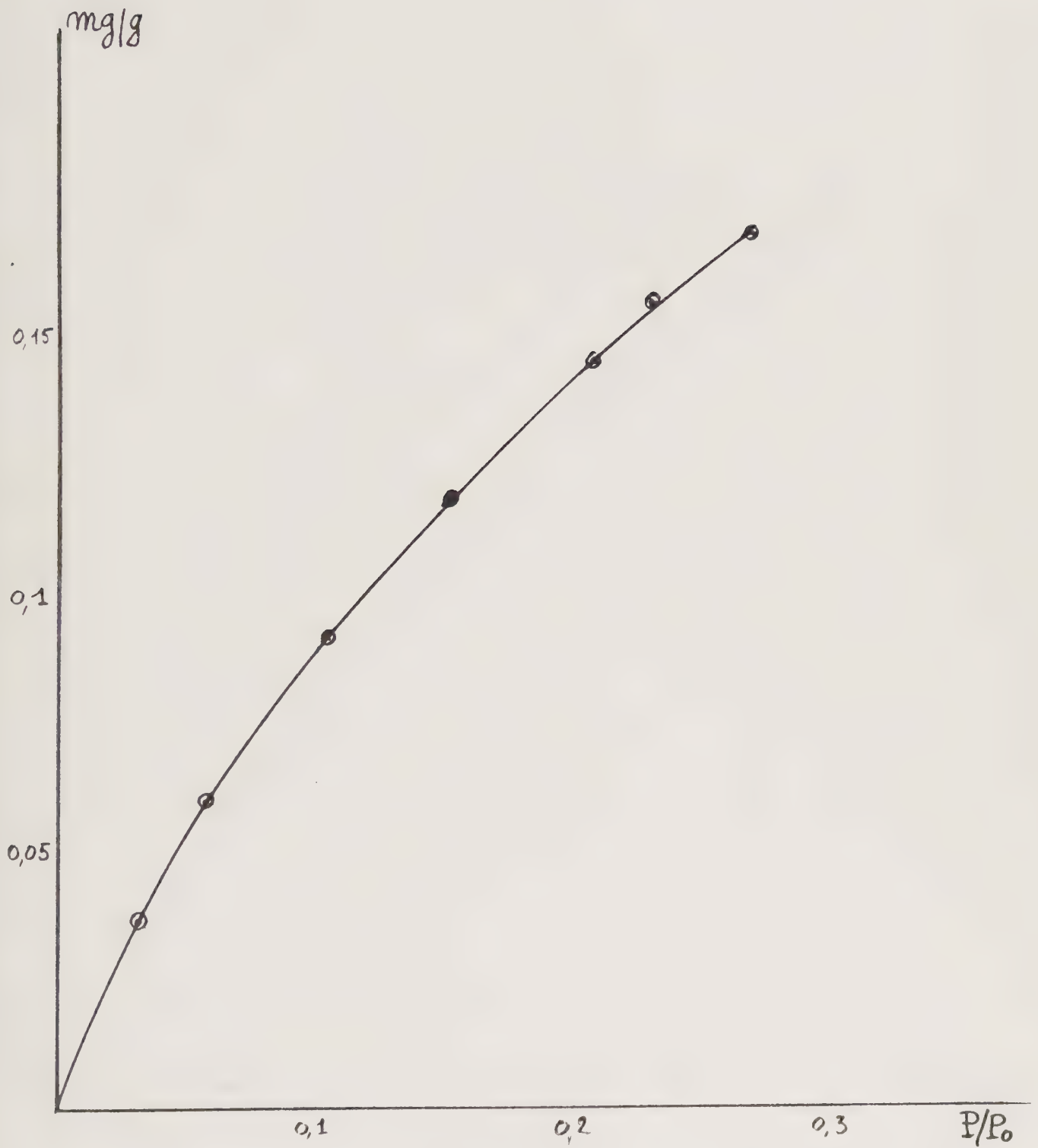


Fig. 26 - Poudre G₅. Isotherme d'adsorption d'éthanol par chromatographie. ($\theta = 37^\circ$)

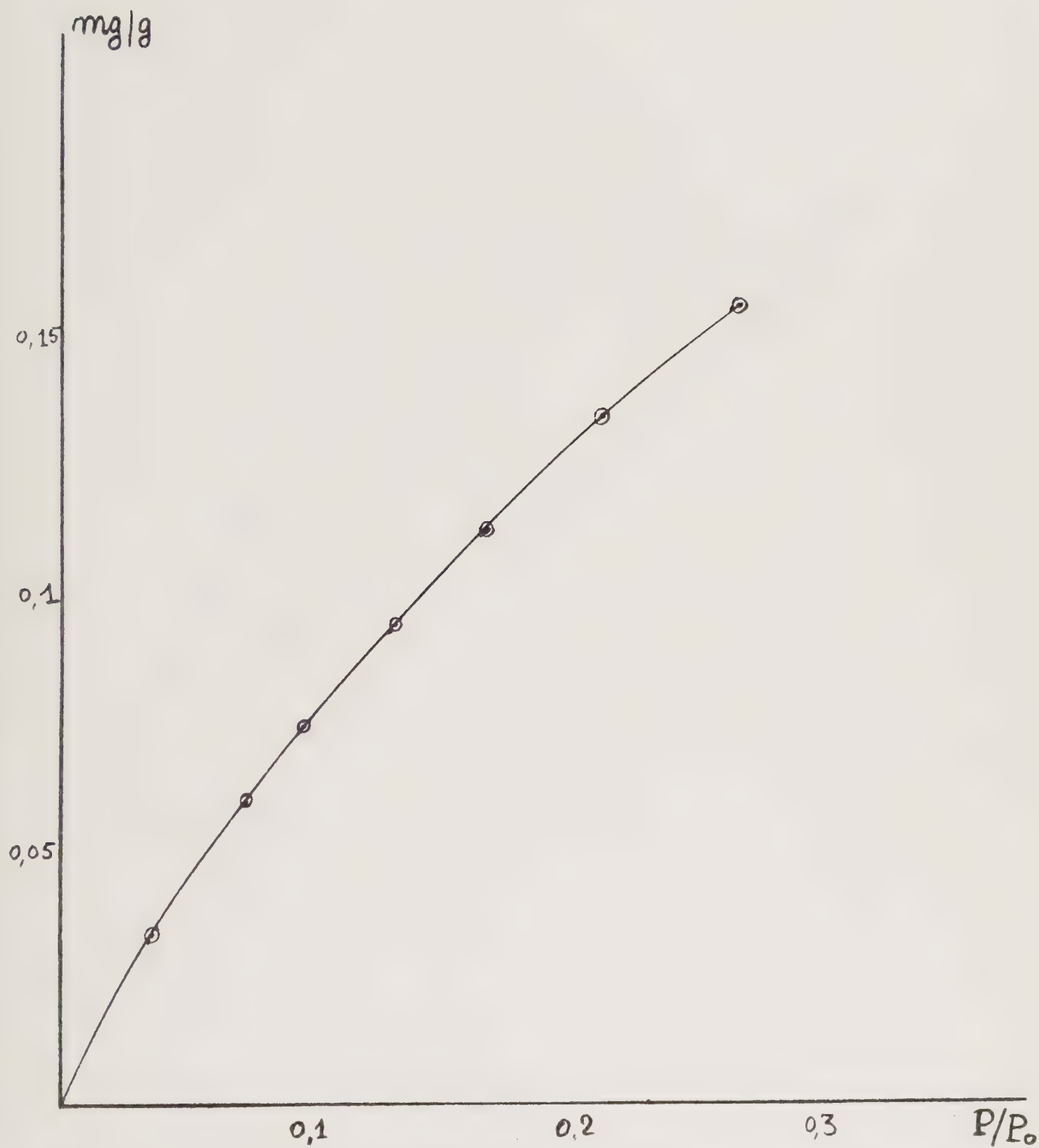


Fig. 27 - Poudre G₅. Isotherme d'adsorption d'éthanol par chromatographie. ($\theta = 45,2^\circ$)

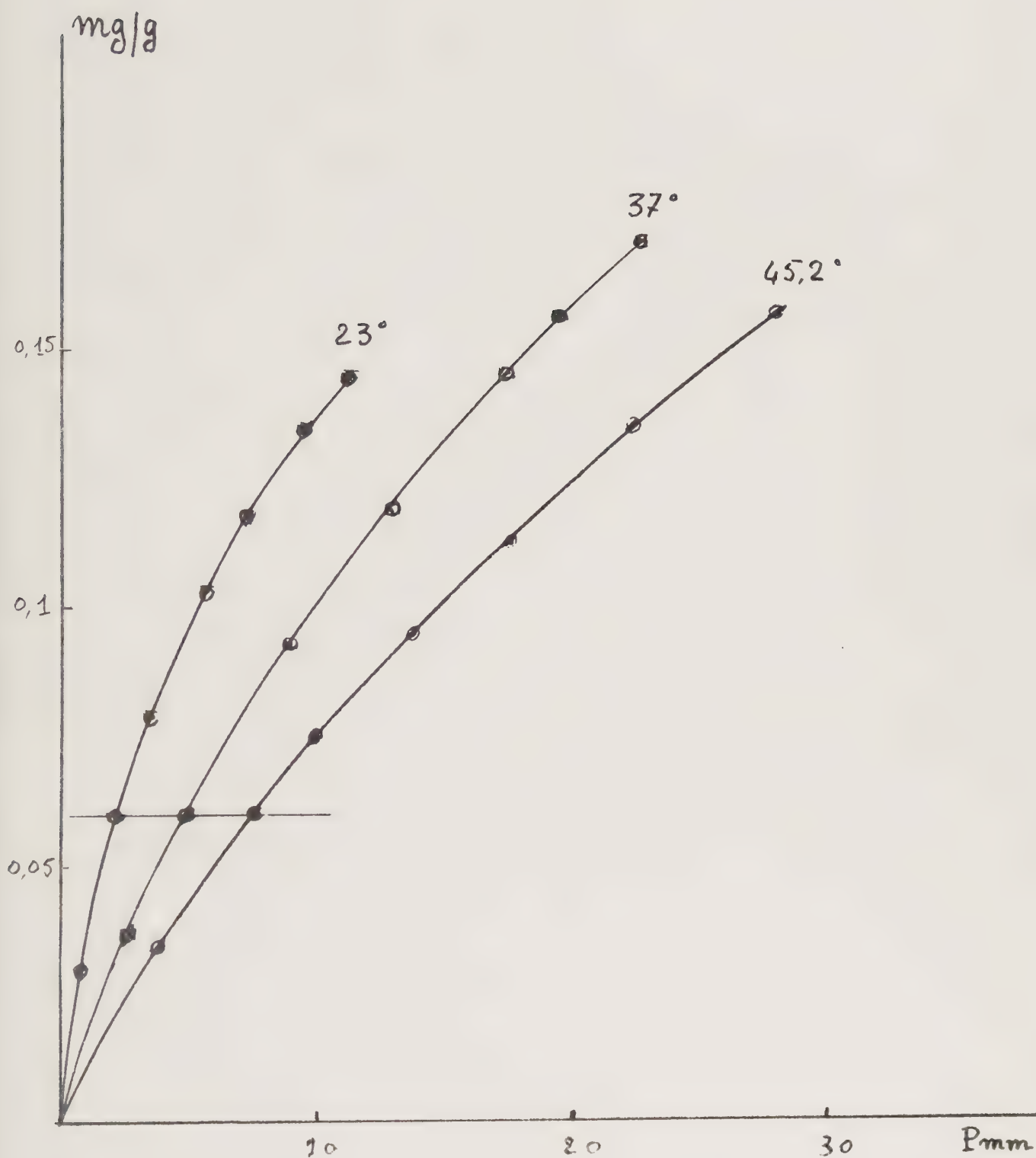
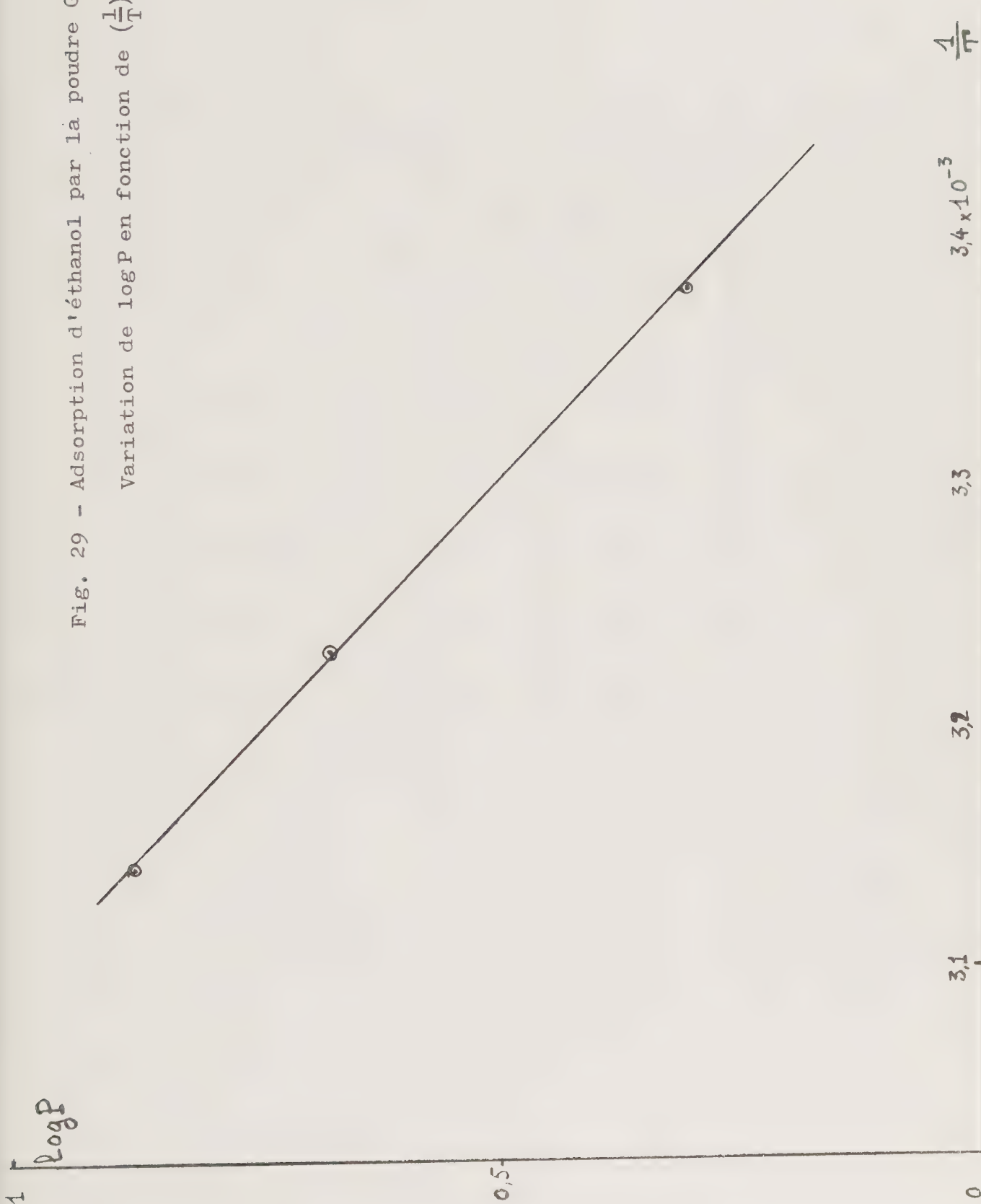


Fig. 28 - Poudre G₅. Isothermes d'adsorption d'éthanol $\text{mg/g} = f(P)$ à plusieurs températures.

Fig. 29 - Adsorption d'éthanol par la poudre G_5 .
Variation de $\log P$ en fonction de $(\frac{1}{T})_a$.



	Enthalpie d'adsorption physique $\Delta H'$ mesurée par chromatographie (Kcal/mole)		Enthalpie d'évapo- ration vers 25°C (Kcal/mole)
	<u>Poudre G₅</u>	<u>Poudre SG₅</u>	
Eau	12,48	11,58	10,48
Méthanol	9,84	9,24	8,64
Ethanol	11,23	10,13	9,93
n-Propanol	13,28	12,28	11,98
Acétone	9,65	8,05	7,55
n-Hexane	8,15	7,95	7,65
n-Heptane	8,92	8,77	8,52
Benzène	9,86	8,66	8,06
Cyclohexane	8,85	8,25	7,87

TABLEAU XII

POUDRE G₅

	Chaleur d'adsorption Q mesurée par calorimétrie (Kcal/mole)	Enthalpie d'adsorption $\Delta H = Q + L$ (Kcal/mole)	Enthalpie d'adsorption physique $\Delta H'$ mesurée par chromatographie (Kcal/mole)	Différence des enthalpies $\Delta H - \Delta H'$ (Kcal/mole)	Enthalpie d'évaporation L vers 25° C (Kcal/mole)
Eau	13,4	23,88	12,48	11,40	10,48
Méthanol	5,12	13,76	9,84	3,92	8,64
Ethanol	3,43	13,36	11,23	2,13	9,93
n-Propanol	2,58	14,56	13,28	1,28	11,98
Acétone	4,12	11,67	9,65	2,02	7,55
n-Hexane	2,83	10,48	8,15	2,33	7,65
n-Heptane	2,60	11,12	8,92	2,20	8,52
Benzène	4,64	12,70	9,86	2,84	8,06
Cyclohexane	3,17	11,04	8,85	2,19	7,87

TABLEAU XIII

POUDRE SG₅

	Chaleur d'adsorption Q mesurée par calorimétrie (Kcal/mole)	Enthalpie d'adsorption $\Delta H = Q + L$ (Kcal/mole)	Enthalpie d'adsorption physique $\Delta H'$ mesurée par chromatographie (Kcal/mole)	Différence des enthalpies $\Delta H - \Delta H'$ (Kcal/mole)	Enthalpie d'évaporation L vers 25°C (Kcal/mole)
Eau	10,25	20,73	11,58	9,15	10,48
Méthanol	3,24	11,88	9,24	2,64	8,64
Ethanol	1,18	11,11	10,13	0,98	9,93
n-Propanol	0,80	12,78	12,28	0,50	11,98
Acétone	1,14	8,69	8,05	0,64	7,55
n-Hexane	0,63	8,28	7,95	0,33	7,65
n-Heptane	0,65	9,17	8,77	0,40	8,52
Benzène	0,87	8,93	8,66	0,27	8,06
Cyclohexane	0,53	8,40	8,25	0,15	7,87

TABLEAU XIV

Comparaison entre le rapport des différences $(\Delta H - \Delta H')$ pour SG_5 et G_5
et l'encombrement moléculaire des adsorbats.

	SG_5 $(\Delta H - \Delta H')$	G_5 $(\Delta H - \Delta H')$	$R = \frac{(\Delta H - \Delta H') SG_5}{(\Delta H - \Delta H') G_5}$	Encombrement moléculaire σ_0 ($\text{\AA}^2$)
Eau	9,15	11,40	0,80	10,6
Méthanol	2,64	3,92	0,67	15
Ethanol	0,98	2,13	0,46	21
Acétone	0,64	2,02	0,32	25
n-Propanol	0,50	1,28	0,39	27
Benzène	0,27	2,84	0,095	40
Cyclohexane	0,15	2,19	0,068	44
n-Hexane	0,33	2,33	0,14	51
n-Heptane	0,40	2,20	0,18	60

TABLEAU XV

CHAPITRE V

DISCUSSION ET CONCLUSION

On a mesuré par la méthode B.E.T. à l'azote et par chromatographie en phase gazeuse les surfaces spécifiques d'une même poudre de verre Pyrex, siliconée d'une part et non siliconée d'autre part. On a trouvé une valeur diminuée après siliconage, ce qui s'explique vraisemblablement par une agglomération partielle des grains lors du siliconage.

On a déterminé ensuite par microcalorimétrie les enthalpies d'adsorption globale (chimique et physique) des composés purs suivants : eau, méthanol, éthanol, n-propanol, acétone, n-hexane, n-heptane, benzène et cyclohexane. On a, par ailleurs, déterminé les enthalpies d'adsorption physique seule par chromatographie gazeuse en présence des mêmes adsorbats (tableau XII). La différence des deux valeurs trouvées permet de juger de l'importance relative de l'adsorption chimique en cours d'adsorption. On constate (tableaux XIII et XIV) que ces différences sont élevées pour l'eau tant avec le verre siliconé que non siliconé. Elles sont au contraire beaucoup plus faibles avec les autres adsorbats et cela pour les deux adsorbants.

D'autre part, on remarque (tableaux XIII et XIV), en comparant pour chaque adsorbat et chaque adsorbant l'enthalpie d'adsorption physique à l'enthalpie d'évaporation, que dans tous les cas la première est plus grande que la seconde, ce qui indique que la liaison adsorbant-adsorbat est toujours plus forte que

les liaisons de cohésion de Van der Waals dans le liquide. Les différences qui varient beaucoup avec la nature de l'adsorbant, varient aussi d'une manière intéressante avec le siliconage.

Il ressort de l'ensemble des résultats obtenus qu'il n'y a pas de parallélisme entre la mouillabilité par un liquide de la paroi du verre et les capacités d'adsorption tant chimique que physique de ce verre pour la vapeur du même composé. Bien qu'il soit non mouillable par l'eau liquide, le verre siliconé a une affinité chimique pour la vapeur d'eau presque aussi grande que le verre vierge ; il en est de même en ce qui concerne sa capacité d'adsorption physique. Par contre, il n'adsorbe que faiblement les hydrocarbures vis-à-vis desquels il est très mouillable.

Ces résultats sont peut-être à rapprocher du fait que le siliconage du verre, s'il le rend parfaitement non mouillable par l'eau liquide, ne le protège que d'une manière imparfaite de la corrosion hydrolytique par la même eau liquide ou par les solutions aqueuses d'ions minéraux. Si l'Aérosil hydrophobe R 972 - que l'on peut considérer comme l'équivalent d'une surface parfaitement siliconée - présente une protection très grande vis-à-vis de tous les adsorbats étudiés (tableaux X et XI), il se peut que dans le cas du siliconage du verre apparaisse une structure plus ou moins lacunaire du film déposé, ce qui le rendrait plus perméable aux molécules de petite dimension. Cette interprétation semble partiellement vérifiée lorsque l'on compare les différences entre enthalpies d'adsorption globale et enthalpies d'adsorption physique : si l'on fait le rapport de ces différences (tableau XV), on voit apparaître, à l'exception du benzène et du cyclohexane, une correspondance à peu près régulière entre ce rapport et l'encombrement moléculaire σ_0 des molécules d'adsorbat. Cette interprétation est à rapprocher d'une conclusion

voisine que Isirikyan et coll. (109) avaient envisagée à propos d'un travail sur du rutile ayant été traité par silanisation.

—O—

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - HOLLAND L. : The properties of Glass Surfaces.
Chapman et Hall, Londres, 1966, 123.
- 2 - NOLL W. : Die silicatische Bindung vom Standjunkt der
Electronentheorie. Angew. Chem. 75, (1963)
120-123.
- 3 - WARREN B.E. : Summary of work on atomic arrangement in glass.
J. Amer. Ceram. Soc., 24, (1941), 256-261.
- 4 - SCHOLZE H. : Le verre. - Institut du verre, Paris (1969),
238-241.
- 5 - NORDBERG M.E. : Chemical Durability of Glass.
Corning Glass Works.
- 6 - HUBBARD D. : J. Res. Nat. Bur. Stand., (1946), 36, 365.
- 7 - PRIEST D.K. et LEVY A.S. : J. Amer. Ceram. Soc., (1960),
43, n° 7, 356-358.
- 8 - DIETZEL A. et MERKER L. : Glastechn. Ber., (1957), 30, 134-138.
- 9 - CHARLES R.J. : J. Appl. Phys., (1958), 11, 1549.
- 10 - NORDBERG M.E. : Glass Ind., (1956), n° 11, 611.
- 11 - COWARD J.N. et TURNER W.E.S. : J. Soc. Glass Technol., (1938),
22, 309.
- 12 - WILLIAMS H.S. et WEYL W.A. : Glass Ind., (1945), 26, 275, 324.
- 13 - SENDT A. : Advances in Glass Technology., (1962), p. 307.
Plenum Press Inc., New York.
- 14 - BADGER A.E. et FARBER L.G. : Ceram. Industry, (1943), 40, 34.
- 15 - LOHR H. : Brit. Pat., (1953), 726, 312.

- 16 - KIPPING F.S. : J. Chem. Soc. (1901 à 1944), 55 communications.
Proc. Chem. Soc. (1899 à 1937), 4 communications.
Proc. Roy. Soc. (1937) A 159, 139.
- 17 - ROCHOW E.G. : Introduction à la Chimie des Silicones (Trad.).
Dunod, Paris, (1957), p. 90.
- 18 - PATNODE W.I. : U.S.A. Patent., 2, 306, 222.
- 19 - NORTON F.J. : Gen. Elect. Rev., (1944), 47, n° 8, 6.
- 20 - VANDERVORT G.L. et WILLARD J.E. : J. Amer. Chem. Soc., (1948),
70, 3148.
- 21 - WESSEL H. : Die Pharmazie., (1957), 12, 109.
- 22 - HOLLAND L. The Properties of Glass Surfaces.
Chapman et Hall, Londres, (1968), 386.
- 23 - WESSEL H. : Silikattechnik, (1958), 9, 201.
- 24 - EDGE J. et OLDFIELD L.F. : J. Soc. Glass Technol., (1958),
42, 227 T.
- 25 - MEAKINS R.J., MULLEY J.W. et CHURCHWARD V.R. : Austral. J. Appl.
Sci., (1950), 1, 113.
- 26 - LANGAUER T. et KRUGER R. : Glastechn. Ber., (1962), 35, n° 5, 243.
- 27 - SILVESTROVITCH S.I. et BOGUSLAVSKII I.A. : Steklo i Keram.,
(1960), 17, n° 1, 7.
- 28 - SCHWIETE H.E., LANGAUER T. et AUCHTER G. : Glastechn. Ber.,
(1962), 35, n° 1, 65.
- 29 - BRUNNER H. (Dr) et SCHUTTE D. (Dr) : Chem. Zeitung, (1965),
89, 437-440.
- 30 - CZETSCH-LINDENWALD V. (Pr. Dr.) : Die Pharmazeutische Industrie,
(1965), 27, 300-301.
- 31 - BREVET FRANÇAIS 1 368 765, DAS 1 163 734

- 32 - BODE R., FERCH H. et FRATZSCHER N. : Kautschuk und Gummi, Kunststoffe, 20, (1967), 578-586.
- 33 - BRUNAUER S. : The adsorption of gases and vapours.
Oxford University Press, London, 1943.
- 34 - KINGTON G.L. et ASTON J.G. : J. Amer. Chem. Soc., (1951), 73, 1929-1934.
- 35 - CHICHE P. : J. Chim. phys., (1962), 59, 375-411.
- 36 - YOUNG D.M. et CROWELL A.D. : Physical adsorption of gases.
(1962), Butterworths, London.
- 37 - ROSS S. et OLIVIER J.P. : On physical adsorption. (1964).
Interscience Publishers, New York.
- 38 - GREGG S.J. et SING K.S.W. : Adsorption Surface Area and Porosity.
(1967), Academic Press, Londres.
- 39 - LES CARBONES, sous la direction de PACAULT A. : (1967),
Masson, p. 95-149.
- 40 - HARKINS W.D. et JURA G. : J. Amer. Chem. Soc., (1944), 66,
1362-1366.
- 41 - BANGHAM D.N. et RAZOUK R.I. : Proc. Roy. Soc., (1938) A 166,
572-586.
- 42 - CALVET E. et PRAT H. : Microcalorimétrie : Applications
physico-chimiques et biologiques, (1956),
Masson, 235-237.
- 43 - BRUNAUER S., DEMING L.S., DEMING W.E. et TELLER E. :
J. Amer. Chem. Soc., (1940), 62, 1723-1732.
- 44 - LANGMUIR I. : J. Amer. Chem. Soc., (1918), 40, 1361-1403.
- 45 - BRUNAUER S., EMMETT P.N. et TELLER E. : J. Amer. Chem. Soc.,
(1937), 59, 1553-1564.

- 46 - McBAIN J.W. et BAKR A.M. : J. Amer. Chem. Soc., (1926), 48, 690-695.
- 47 - HARRISON R.W. et DELGROSSO E.J. : J. sci. Instr., (1964), 41, 222-224.
- 48 - HOOLEY J.G. : Canad. J. Chem., (1957), 35, 374-380.
- 49 - GREGG S.J. et SING K.S.W. : Adsorption, Surface Area and Porosity, (1967), Academic Press, 121-231.
- 50 - GREGG S.J. et SING K.S.W. : Adsorption, Surface Area and Porosity, (1967), Academic Press, 135.
- 51 - JOY A.S. : Vacuum 1953, 3, 254-278.
- 52 - FAETH P.A. et WILLINGHAM C.B. : Technical Bulletin. Mellon Inst. Res. septembre 1955.
- 53 - FAETH P.A. : Adsorption and vacuum technique. Inst. Sci. Techn. Michigan Oct. 1962.
- 54 - NELSON F.M. et EGGERTSEN F.T. : Anal. Chem., (1958), 30, 1387.
- 55 - GRUBNER O.G. : Z. Phys. Chem., (1961), 216, 287.
- 56 - CREMER E. : Z. Anal. Chem., (1959), B 170, 219-232.
- 57 - WOLF F. et BEYER H. : Chem. Techn., (1959), 11, 142-144.
- 58 - WILSON J.N. : J. Amer. Chem. Soc., (1940), 62, 1583-1591.
- 59 - WEISS J. : J. Chem. Soc., (1943), 297-303.
- 60 - VAULT D. de : J. Amer. Chem. Soc., (1943), 65, 532-540.
- 61 - GLUECKAUF E. : J. Chem. Soc., (1947), 1302-1308.
et J. Chem. Soc., (1949), 3208.
- 62 - WICKE E. : Angew. Chem., (1947), B 19, 15.
- 63 - CREMER E. et PRIOR F. : Z. Elektrochem., (1951), 55, 66.
- 64 - GREGG S.J. et STOCK R. : Gas Chromatography., (1958), 90.
Butterworthe. Londres, (Ed. D.H. Desty).

- 65 - SAINT-YRIEIX A. : Bull. Soc. Chem. (à paraître).
- 66 - ROGUINSKI S.Z. et collaborateurs : Kinet. i Katal, (1960), 1, 287-293.
- 67 - KISELEV A.V. et YASHIN Ya. I. : La Chromatographie Gaz-Solide. Masson (1969), 116-131.
- 68 - SAINT-YRIEIX A. : Bull. Soc. Chem., (1965), 11, 3407-3411.
- 69 - HUBER J.K.F. et KEULEMANS A.I.M. : "Gas chromatography", (1962), 26. Butterworths, London. (Ed. Van Swaay).
- 70 - JAMES A.T. et MARTIN A.J. : Biochem. J. (London), (1952), 50, 679.
- 71 - ZAITSEV O.S. et BULGACOVA T.I. : Russian J. of Physical Chemistry., (1965), 39, n° 1, 134.
- 72 - SING K.S.W. : Chemistry and Industry 20, (1967), 829-830.
- 73 - SING K.S.W. : Chemistry and Industry, Nov. 1968, 1520-1521.
- 74 - BOER J.H. de et collaborateurs : Journal of Cataly 4, (1965) 643-648.
- 75 - HUCKEL E. : Adsorption und Kapillarkondensation. Leipzig. (1928), 22-35.
- 76 - CHICHE P. : J. Chim. Phys., (1962), 59, 375-411.
- 77 - YOUNG D.M. et CROWELL A.D. : Physical adsorption of Gases. Butterworths, (1962), 66-75.
- 78 - ROSS S. et OLIVIER J.P. : On Physical Adsorption. Interscience Publishers, New York, (1964), 103-122.
- 79 - FAVRE P.A. : Ann. Chim. Phys., (1874), (5), 1, 209.
- 80 - DEWAR J. : Proc. Roy. Soc., (1904), 74, 124.
- 81 - COOLIDGE A.S. : J. Amer. Chem. Soc., (1927), 49, 708.

- 82 - MARSHALL M.J. et BRAMSTON-COOK H.E. : J. Amer. Chem. Soc.,
(1929), 51, 2019.
- 83 - BEEBE R.A. : Handbuch der Katalyse. Vol. 4, G.M. Schwab, ed.,
Springer-Verlag, Vienna, (1944), 473-523.
- 84 - BEEBE R.A. et collaborateurs : Can. J. Chem. (1955), 33, 305.
- 85 - MORRISSON J.A. et LOS J.M. : Faraday Soc. Discussions 1950, 321.
- 86 - PACE E.L., SASMOR D.J. et HERIC E.L. : J. Amer. Chem. Soc.,
(1952), 74, 4413.
- 87 - GREYSON J. et ASTON J.G. : J. Phys. Chem., (1957), 61, 610.
- 88 - KISELEV A.V. et collaborateurs : Journ. de Chimie Physique.,
(U.R.S.S.)(1949), 23, 577.
- 89 - AVGOUL N.N. et collaborateurs : Journ. de Chimie Physique.,
(U.R.S.S.)(1957), 31, n° 2
- 90 - BOND R.L. et SPENCER W.D. : Proceedings of the Third Carbon
Conference, p. 357, Pergamon Press, London (1959).
- 91 - REYERSON L.H. et BRAND R.A. : J. Phys. Chem., (1954), 58, 873.
- 92 - CALVET E. et PRAT H. : Microcalorimétrie : Applications physico-
chimiques et biologiques. Masson 1956.
- 93 - BEEBE R.A., EVANS P.L., KLEINSTEUBER T.C.W. et RICHARDS L.W. :
J. Phys. Chem., (1966), 70, 1009.
- 94 - KISELEV A.V. et YASHIN Y.I. : "La Chromatographie Gaz-Solide".
Masson, Paris, (1969), 133.
- 95 - CALVET E. et PRAT H. : Récents progrès en Microcalorimétrie.
Masson, éd. Paris, 1958.
- 96 - ROSSINI E.D. et SKINNER H.A. : Experimental Thermochemistry.
t. I, Interscience publishers, (1956). New York.
t. II, Wiley, (1963). New York.
- 97 - LAVILLE G. : C.R. Acad. Sc., (1955), 240, 1060. Paris.

- 98 - CALVET E. et PRAT H. : Microcalorimétrie ; Applications physico-chimiques et biologiques. Masson, éd. Paris, (1956), p. 34.
- 99 - CALVET E. et PRAT H. : Microcalorimétrie ; Application physico-chimiques et biologiques. Masson, éd. Paris, (1956), p. 43.
- 100 - CALVET E. et GUILLAUD C. : C.R. Acad. Sc., (1965), 260, 525.
- 101 - CALVET E. et PRAT H. : Microcalorimétrie ; Applications physico-chimiques et biologiques. Masson, éd. Paris, (1956), p. 61.
- 102 - CALVET E. et PRAT H. : Microcalorimétrie ; Applications physico-chimiques et biologiques. Masson, éd. Paris, (1956), p. 230.
- 103 - WATERS ASSOCIATES Inc., Framingham, Ma 01701, U.S.A.
- 104 - EMMETT P.H. et BRUNAUER S. : J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 1553-1564.
- 105 - YOUNG D.M. et CROWELL A.D. : Physical Adsorption of Gases. Butterworths, London, (1962), p. 226 à 239.
- 106 - ROUQUEROL Fr. : Thèse de Sciences - Paris 1965. p. 32 à 41.
- 107 - FAETH P.A. et WILLINGHAM C.B. : MELLON INSTITUTE of INDUSTRIAL RESEARCH - Technical Bulletin. Department of Research in Physical Chemistry. Sept. 1955. P. 22 à 24.
- 108 - GREGG S.J. et SING K.S.W. : Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, 1967. p. 65 à 93.
- 109 - ISIRIKYAN A.A., KISELEV A.V. et USHAKOVA E.V. : Coll. J. of U.R.S.S. (1965), Vol. 27, 5, 586

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.	1
CHAPITRE I - PROBLEMES POSES PAR LA PROTECTION DU VERRE.	3
Définition du verre. Résistance à l'hy- drolyse. Protection par siliconage.	
CHAPITRE II - METHODES ADOPTEES POUR L'ETUDE DE LA REACTIVITE DU VERRE AVANT ET APRES SILICONAGE.	11
Mesures d'adsorption par calorimétrie et par chromatographie gazeuse. Produits étudiés.	
CHAPITRE III - MESURES DE SURFACE :	
I - Généralités. Choix des méthodes.	17
II - Adsorption en phase gazeuse.	20
Adsorption monomoléculaire, multimolé- culaire. Théorie B.E.T. .	
III - Principales méthodes utilisées.	24
Méthode B.E.T. Chromatographie en phase gazeuse.	
IV - Isotherme d'adsorption par intégration des chromatogrammes.	27
Analyse par élution.	30
Analyse du front de zone.	31
Dispositif expérimental.	36
Technique de dépouillement.	39

V - Partie expérimentale :

Mesure de la surface spécifique des poudres de verre non siliconé G_5 ; siliconé SG_5 ; de l'Aérosil R 972.	42
Résultats et courbes fournis par la méthode B.E.T.	43 - 51
Résultats et courbes fournis par la méthode chromatographique	52 - 57

CHAPITRE IV - MESURES DES ENERGIES D'ADSORPTION :

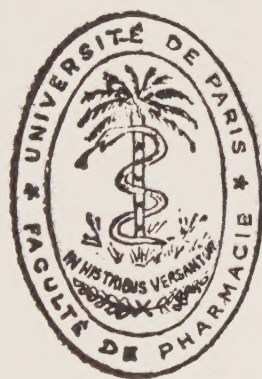
I - Généralités. Différentes méthodes.	58
II - Mesure des énergies d'adsorption par calorimétrie :	
Description du microcalorimètre dif- férentiel et à compensation de Tian- Calvet.	66
Théorie élémentaire de l'appareil.	72
Utilisation de l'appareil et étalonnage. .	76
Partie expérimentale :	
Mesures par calorimétrie des énergies d'adsorption d'une série de composés organiques se fixant sur les poudres de verre non siliconé G_5 , siliconé SG_5 et sur l'Aérosil R 972 :	
Appareillage utilisé et étalonnage.	82
Préparation et conduite d'une ex- périence.	88
Résultats et courbes.	99 - 104
III - Mesure des enthalpies d'adsorption phy- sique à partir des isothermes tracées par chromatographie.	105
Résultats et courbes.	108 - 112

IV - Comparaison entre les résultats obtenus par calorimétrie et chro- matographie.	107
Résultats.	113 - 116
CHAPITRE V - DISCUSSION ET CONCLUSION.	117
BIBLIOGRAPHIE.	120

Tu es permis d'imprimer.

Paris le 15 Juin 1921

Pour le Président de l'Université
Le Vice Président,
Directeur de l'U. E. R des Sciences
Pharmaceutiques et Biologiques de
Paris V.



L. Dillemann

